

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION « SCIENCES »

par

M. DHIRENDRA CHATTERJEE

PREMIÈRE THÈSE :

**Contribution à l'étude des Magnésiens du Chlorhydrate
et Bromhydrate de Pinène**

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 30 Juin 1928, devant la Commission d'examen

Président MM. GUNTZ

Examineurs { G. VAVON
A. TRAVERS

✱

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE, 10, RUE DE MALZÉVILLE

1928

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION « SCIENCES »

par

M. DHIRENDRA CHATTERJEE

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude des Magnésiens du Chlorhydrate
et Bromhydrate de Pinène

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 30 Juin 1928, devant la Commission d'examen

Président MM. GUNTZ

Examineurs } G. VAVON
A. TRAVERS

✱

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE, 10, RUE DE MALZÉVILLE

1928

Doyen : M. PETIT

Assesseur : M. GAIN

Professeurs Honoraires :

MM. BLONDLLOT, CARTAN, BLAISE, LE MONNIER.
THOULET, MULLER, GUYOT

Maître de conférences adjoint honoraire :

M. FERRÉ

Chargé de cours honoraire :

M. MILLOT

Professeurs :

MM. PETIT	Chimie Agricole.
GUNTZ	Chimie Minérale.
CUÉNOT	Zoologie.
GUTTON	Physique.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
DARMOIS (G.)	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie tinctoriale.
CROZE	Physique.
BOUIN	Zoologie appliquée.
MENTRE	Mécanique appliquée (en mission).
JOLY	Géologie de Lorraine.



Maîtres de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DE MALLEMANN	Physique.
GOT	Mécanique appliquée.
CHEVALLIER	Physique.

Chargé de cours :

DELSARTE

Mathématiques appliquées.

Maître de Conférences adjoint :

M. FRIEDEL

Botanique.

Secrétaire : M. BERTRAND

A MES PARENTS

*Humble témoignage de ma grande
affection et de ma profonde reconnais-
sance pour les sacrifices qu'ils se sont
imposés pour mener à bien mes études.*

A MONSIEUR G. VAVON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Hommage respectueux.

A MONSIEUR R. BUSSET

CHEF DE TRAVAUX

*L'expression de ma profonde
reconnaissance.*

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Magnésiens de Chlorhydrate
et Bromhydrate de Pinène



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Réactions faites à partir du Magnésien du Chlorhydrate de Pinène

Par oxydation du magnésien du chlorhydrate solide de pinène et hydridyse ultérieure, on a pu mettre en évidence deux alcools $C^{10}H^{17}OH$ généralement considérés comme isomères *cs* et *trans* : le bornéol et l'isobornéol.

D'autre part, il semble résulter de la carbonatation du même magnésien deux acides $C^{10}H^{17}CO^2H$ isomères.

Admettant ces résultats, nous nous sommes proposés l'obtention d'autres dérivés du magnésien du chlorhydrate de pinène, espérant les trouver aussi sous leurs formes stéréoisomères.

Avant d'entreprendre la description de nos essais, nous allons examiner rapidement les résultats déjà obtenus dans ce domaine.

C'est HOUBEN (1) qui réalise, pour la première fois, en 1902, le magnésien du chlorhydrate de pinène sur lequel il fit agir le gaz carbonique (ce qui lui donna un acide $C^{10}H^{17}CO^2H$) et le sulfure de carbone.

En 1904, BARBIER et GRIGNARD (2) tentent de reproduire ce magnésien et de l'oxyder et trouvent, à côté d'une importante quantité de chlorhydrate non transformé, d'une forte proportion de camphène, d'un peu d'hydrodicamphène des traces d'alcool qu'ils admettent être du bornéol.

En 1905, HOUBEN (3) reprend la carbonatation du

magnésien et décrit l'acide obtenu qu'il nomme dihydropinène carbonique et qui fond à 72°-74°.

La même année, cet auteur (4) obtient par oxydation du même magnésien du bornéol avec des rendements de 72 %.

HOUBEN étudiera ultérieurement (5 et 6) l'action de l'anhydride sulfureux, du sulfure de carbone, du soufre, de la méthyl formanilide sur ce magnésien et décrira l'acide hydropinène sulfinique, le thiobornéol, le disulfure de bornyle et l'aldéhyde « hydropinène carbonique » $C^{10}H^{17}CHO$.

HESSE, dans un énorme travail (7) publié en 1906, compare les réactions des magnésiens du chlorhydrate de pinène et du chlorhydrate de camphène sur l'eau et sur l'oxygène. Parmi ses conclusions, retons celles-ci :

1° Les deux chlorhydrates optiquement actifs, par hydrolyse de leurs magnésiens, donnent le même corps $C^{10}H^{18}$ inactif.

2° L'oxydation des deux magnésiens conduit à des mélanges peu actifs de bornéol et d'isobornéol. Dans le cas du chlorhydrate de pinène, l'isobornéol n'existerait qu'en très faible proportion.

3° Le bornéol et l'isobornéol sont stéréoisomères.

HESSE analyse par voie chimique l'alcool formé. Le principe de sa méthode est le suivant :

Si l'on chauffe un mélange de bornéol et d'isobornéol avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique, en opérant dans des conditions bien déterminées, l'iso donne son éther méthylique beaucoup plus rapidement que le bornéol.

En faisant des essais comparatifs avec les deux alcools

purs et avec des mélanges de teneur connue dans des conditions identiques, on peut ensuite, par une détermination du « nombre méthoxyle », calculer la composition du mélange initial. HESSE trouve ainsi que son alcool $C_{10}H_{17}OH$ contient 6 à 7 % d'isobornéol, 93 à 94 % de bornéol.

REYCHLER, en 1907 (8), fait agir sur le magnésien du chlorhydrate de pinène, l'oxyde de méthyle monochloré, il réalise avec de très faibles rendements la réaction :

$$C_{10}H_{17}MgCl + ClCH_2O.CH_3 \rightleftharpoons MgCl_2 + C_{10}H_{17}CH_2OCH_3$$

JOTSICH et ROJDESTENSKY, deux ans plus tard (9), essayent la condensation avec la benzophénone dans l'espoir d'obtenir le bornyl diphenyl carbinol qu'ils isolent à l'état de traces, à côté de benzhydrol et surtout de bornylène (50 %). Ils proposent même cette réaction comme procédé de préparation du bornylène.

Au cours de leurs travaux sur le chlorhydrate liquide, BARBIER et GRIGNARD, en 1910 (10), confirment ce résultat de HESSE : par oxydation du magnésien du chlorhydrate solide, on obtient un mélange de bornéol et d'isobornéol.

Cette question est reprise, en 1911, par DARMOIS (11), qui utilise le bromhydrate de pinène, il analyse le produit de sa réaction par une méthode fondée sur la dispersion rotatoire dont le principe est le suivant :

Soient différentes fractions d'un produit (fractions obtenues par entraînement, cristallisation, etc.) :

1° Si ce produit est un individu chimique, toutes les fractions ont même dispersion.

2° Si ce produit est un mélange de deux constituants, les rotations des différentes fractions pour deux lon-

guez d'ondes (soient $J_1 J_2 J_3 \dots$ pour λJ , $b_1 b_2 b_3 \dots$ pour λb) sont unies par la relation :

$$\frac{J_2 - J_1}{b_2 - b_1} = \frac{J_3 - J_2}{b_3 - b_2} = \dots K$$

Dans ce cas, si l'on connaît par ailleurs la dispersion des constituants purs, on peut calculer leur pouvoir rotatoire dans le mélange initial ou dans chaque fraction, et par suite déterminer ainsi les proportions de ces deux constituants.

Faisant confiance aux réciproques de ces deux propositions qui sont des corollaires de la règle de BIOT, l'auteur trouve que son produit de réaction contient du bornéol, et de l'isobornéol de signe contraire en quantités égales. Il confirme ce résultat de la manière suivante :

Par oxydation, le bornéol donne du camphre de même signe, l'isobornéol du camphre de signe contraire. Connaissant la composition du mélange, le pouvoir rotatoire du camphre pur, on peut calculer *a priori* le pouvoir rotatoire du camphre obtenu par oxydation du mélange initial.

Le pouvoir rotatoire ainsi calculé coïncide remarquablement avec le pouvoir rotatoire mesuré.

GRIGNARD et BELLET, en 1912 (12), traitant le magnésien du chlorhydrate de pinène gauche par le cyanogène obtiennent le nitrile camphane carbonique droit qui, par hydrolyse, fournit l'acide camphane carbonique gauche F. 88-89 qu'ils estiment stéréoisomère de l'acide camphane carbonique F. 76-78 que donne la carbonatation du magnésien du chlorhydrate de pinène.

En 1914 (13), une publication de BARBIER et GRIGNARD décrit différents acides camphane carboniques obtenus par carbonatation des magnésiens de divers chlorhydrates solides de pinène.

Les auteurs disent en particulier que l'acide obtenu possède des propriétés variables en fonction de la température à laquelle on fait la réaction : à basse température, on obtient un mélange d'acide camphane et isocamphane carbonique, à température plus élevée, l'acide camphane carbonique.

Voici leurs conclusions :

« Ces expériences montrent nettement l'influence de
« la température et du sel haloïde de magnésium sur
« l'isomérisation du magnésien du chlorhydrate de pinène.

« Elles expliquent pourquoi HESSE, par oxydation de
« son magnésien, a obtenu presque uniquement du bornéol et pourquoi il n'est pas possible d'en conclure, avec
« ce savant, que le chlorhydrate ordinaire de pinène est
« du chlorure de bornyle. Il semble, au contraire, résulter de nos recherches, qu'il faille considérer ce chlorhydrate comme un mélange ou plutôt comme un complexe stable des deux stéréoisomères baeyériens actifs,
« et encore n'est-il pas impossible qu'il s'y joigne un peu
« de racémique. »

MM. VAVON et BERTON (14), en 1922, reprennent l'étude de l'oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène gauche. Ils emploient différentes méthodes pour analyser l'alcool formé : Etude de la dispersion selon DARMOIS, oxydation en camphre, variations du pouvoir rotatoire en fonction de la nature du solvant : Ces diffé-

rentes méthodes mènent aux conclusions suivantes : L'alcool obtenu par l'oxydation du magnésien de chlorhydrate de pinène est un mélange de bornéol et d'isobornéol dans lequel la proportion d'isobornéol peut atteindre 50 % si on opère à basse température et diminue quand la température est plus élevée. Ces résultats, d'après les auteurs, cadrent avec les conclusions précédentes de MM. BARBIER et GRIGNARD sur la constitution du chlorhydrate de pinène.

MM. VAVON et PEIGNIER, en 1925 (15), au cours d'une étude comparée du bornéol et de l'isobornéol, sont amenés à préparer ce dernier corps à l'aide du magnésien du chlorhydrate de pinène, ils traitent le produit brut par le sodium, puis l'anhydride phtalique, séparent le phtalate acide qu'ils soumettent à la saponification fractionnée.

Dans ces conditions, ils obtiennent en tête du bornéol, en queue du phtalate d'isobornyle qu'ils purifient par cristallisation. Ils ont préparé ainsi 405 grammes de phtalate d'isobornyle à 99,3 %, à partir de 2.870 grammes de phtalate brut.

L'isobornéol existe donc bien à dose massive dans l'alcool d'oxydation du magnésien du chlorhydrate de pinène.

Tels sont, à l'heure actuelle, les travaux publiés sur les dérivés obtenus à partir des magnésiens des chlorhydrate et bromhydrate de pinène. Les conclusions qui s'imposent à la suite de leur lecture sont les suivantes :

Sauf dans le cas de la carbonatation et de l'oxydation (et de l'hydrolyse directe), les produits normaux de condensation du magnésien sont obtenus avec de très faibles

rendements, et les auteurs ne se sont pas souciés de savoir si ces produits étaient des individus chimiques ou des mélanges d'isomères.

HOUBEN (*loc. cit.*), cependant, partant de cette idée que le chlorhydrate de pinène est du chlorure de bornyle, affirme avoir obtenu par l'action de la méthylformanide sur le magnésien, l'aldéhyde « bornyl formique » et se propose d'obtenir son isomère l'aldéhyde « isobornyl-formique » à partir du chlorhydrate de camphène qu'il admet identique au chlorure d'isobornyle.

Qu'allons-nous obtenir de la condensation de ce magnésien avec les chlorures d'acide, les aldéhydes, les cétones ?

La confirmation de cette idée générale, qui résume les travaux que nous venons de citer :

Exceptions faites pour l'oxydation et la carbonatation, le magnésien du chlorhydrate de pinène ne fournit qu'avec de très mauvais rendements les produits qu'on attend normalement de sa condensation avec d'autres réactifs.

Nous n'avons pu, malgré nos efforts, mettre en évidence les isomères *cis* et *trans* des acyl-bornyl, arylbornyl, alcoylbornyl carbinols que nous avons étudiés. A grand-peine avons-nous pu isoler des corps dont l'analyse élémentaire, les propriétés, celles de quelques-uns de leurs dérivés nous permettent de leur assigner la formule par laquelle nous les représentons.

Ce travail m'a été inspiré par M. le Professeur VAVON et exécuté sous sa bienveillante direction. Qu'il me soit

permis d'exprimer ici à mon Professeur toute ma gratitude et mon respectueux dévouement.

J'adresse également mes remerciements à M. le Professeur GUNTZ, Directeur de l'Institut Chimique de Nancy, pour toutes les facilités qu'il m'a procurées au laboratoire de chimie organique.

Je prie M. BOUSSET, Chef de travaux, qui m'a initié à la chimie organique et m'a toujours aidé de ses sages conseils pendant ce travail, d'agréer mes plus vifs remerciements et l'expression de ma profonde reconnaissance.

Le présent exposé comprendra trois chapitres :

I. — ACTION DE CHLORURES D'ACIDES SUR LES MAGNÉSIENS DES CHLORHYDRATE ET BROMHYDRATE DE PINÈNE.

a) Chlorure d'acétyle.

Etude de la réaction. — Recherches des cétones isomères « bornyl méthyl cétone » et « isobornyl méthyl cétone ».

b) Chlorure de benzöyle.

c) Chlorure d'hexahydrobenzöyle.

d) Chlorure d'isovaléryle.

II. — ACTION SUR LE MAGNÉSIE DU CHLORHYDRATE DE PINÈNE.

a) de l'aldéhyde acétique.

b) de l'aldéhyde benzoïque.

c) du pipéronal.

d) de l'acétone.

III. — CONCLUSIONS.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1. HOUBEN et KESSELKAUL, Ber., t. 35, p. 3695 (1902).
 2. BARBIER et GRIGNARD, Bl., t. 1, p. 840 (1904).
 3. HOUBEN, Ber., t. 38, p. 3799 (1905).
 4. HOUBEN, Ber., t. 39, p. 1701 (1906).
 5. HOUBEN et DOESCHLER, Ber., t. 39, p. 3503 (1906).
 6. HOUBEN et DOESCHER, Ber., t. 40, p. 4576 (1907).
 7. HESSE, Ber., t. 39, p. 1127 (1906).
 8. REYCHLER, Bl., t. 40, p. 1200 (1907).
 9. JOTSICH et RODJDESTENKY, *Journ. Soc. Phys. et Ch. R.*, p. 542 (1909).
 10. BARBIER et GRIGNARD, Bl., t. 7, p. 342 (1910).
 11. DARMOIS, *Ann. Chimie*, p. 247 (1911).
 12. GRIGNARD et BELLET, Bl., t. 11, p. 839 (1912).
 13. BARBIER et GRIGNARD, Bl., t. 15, p. 26 (1914).
 14. VAVON et BERTON, Bl., t. 33, p. 159 (1923).
 15. VAVON et PEIGNIER, Bl., t. 38, p. 1583 (1925).
-

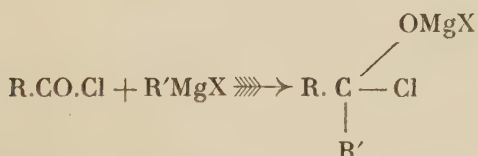
CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Action des Chlorures d'acides sur les Magnésiens en vue d'obtenir des Cétones

Les chlorures d'acide $R \cdot CO \cdot Cl$, agissant sur les magnésiens $R' \cdot Mg \cdot X$ peuvent donner lieu principalement à deux réactions :

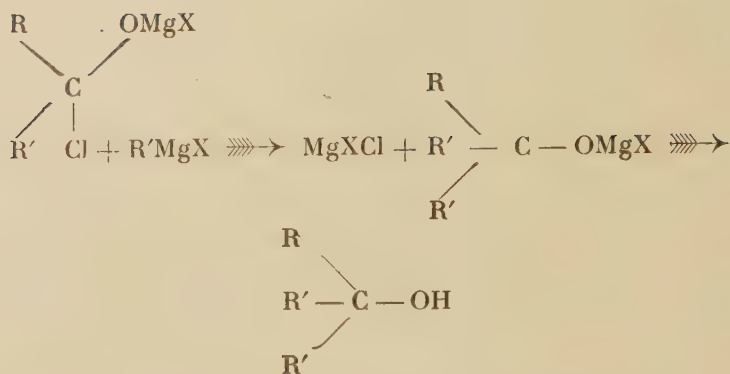
a) addition sur la double liaison CO



b) substitution du chlore



Si ces deux réactions ont lieu simultanément, on aboutit par hydrolyse à un alcool tertiaire :



(TISSIER et GRIGNARD, C. R. 1901, t. 132, p. 683).

Ce mode de préparation d'alcools tertiaires, qui utilise 2 molécules de magnésien pour 1 de chlorure d'acide, fut employée par TISSIER et GRIGNARD (*loc. cit.*).

HESSE et WELTZEIN (Ber. 1921, t. 54, p. 2511).

SCHMIDLIN et MASSINI (Ber. 1909, t. 42, p. 2392).

En modifiant la technique opératoire, et notamment en condensant une molécule de chlorure d'acide avec une molécule de magnésien, on peut obtenir des cétones selon la réaction *b*) ainsi que l'ont montré :

ACREE (Ber. 1904, t. 37, p. 625) ;

MALMGREN, Oddo (Ber. 1910, t. 43, p. 1012 ; Ber. 1914, t. 47, p. 2427) ;

MAILHE et MURAT (Bl. 1912, p. 96) ;

MEERWEIN (Liebigs Ann. 1918, t. 417, p. 255 ; *Journ. f. prakt. chem.* 1922, t. 104, p. 289) ;

SCHOEPFLE (*Amm. Chem. Soc.* 1922, t. 44, p. 188) ;

Job REICH et VERGNAUD (Bl. 1924, p. 1408) ;

DARZENS et ROST (C. R. 1911, t. 153, p. 772), ont recommandé cette méthode de préparation des cétones en série

hydroaromatique. Selon ces auteurs, la technique qu'il convient d'employer est la suivante :

Le chlorure d'acide dilué dans son poids d'éther sec est refroidi à -10° . On y verse ensuite goutte à goutte le dérivé organomagnésien, en maintenant la température à -10° . Le produit, abandonné quelques heures, est repris par la glace et traité par les méthodes habituelles. Les rendements atteignent souvent 60 % pour la cétone pure.

Cette méthode, comme nous le savons, n'a pas été essayée dans le cas de magnésiens terpéniques.

**Action du chlorure d'acétyle
sur le Magnésien du chlorhydrate de Pinène
et sur celui du bromhydrate de Pinène
Recherche de la « Bornyl » méthylcétone**

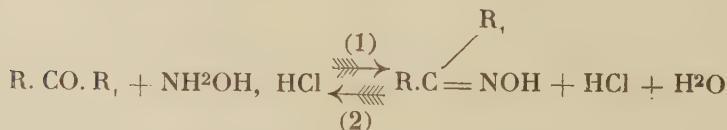
La préparation des cétones selon la méthode de DARZENS et ROST n'ayant pas été utilisée en série terpénique, nous avons tout d'abord cherché un moyen d'évaluer approximativement, dans le produit brut provenant de la condensation, la quantité de cétone formée.

C'est la méthode que BROCHET et CAMBIER (1) ont donnée pour le dosage de l'aldéhyde formique et qui a été employée par la suite par M. VAVON et ses élèves pour le dosage de différentes aldéhydes et cétones.

Nous avons toutefois introduit une modification qui consiste à faire un essai à blanc, ainsi que nous l'indiquons ci-dessous.

L'importance de cette modification (du moins dans nos essais) ne nous semble pas négligeable, la correction étant du même ordre de grandeur que la mesure.

Principe. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine réagit sur les cétones en donnant une oxime, avec départ d'acide chlorhydrique.



(1) Bl. 3 1895, t. 13, p. 401.

L'acide libéré peut alors être titré à la soude en présence de bleu de bromophénol comme indicateur, le chlorhydrate d'hydroxylamine étant neutre à ce réactif.

Des difficultés sont à envisager :

1° La réaction est réversible, d'où nécessité d'employer un fort excès de chlorhydrate d'hydroxylamine pour que la réaction (2) soit pratiquement négligeable.

2° Elle n'est pas instantanée à froid et sa vitesse varie d'une cétone à l'autre.

3° Une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, dans l'eau, primitivement neutre devient acide au bout d'un certain temps.

En tenant compte de ces remarques, nous avons adopté la technique suivante :

Un gramme de substance est dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool à 95°. On vérifie que cette solution est neutre, on la neutralise dans le cas contraire. On lui ajoute 25 cm³ de solution aqueuse $\frac{N}{2}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine et quelques gouttes de bleu de bromophénol.

D'autre part, on fait un essai à blanc en employant les mêmes quantités des mêmes réactifs, exception faite, bien entendu, de la substance.

Ces deux essais sont traités dans les mêmes conditions, on titre avec de la soude N/10 qu'on ajoute d'abord à froid. Le virage obtenu, on chauffe à 60° pendant 15 minutes. On abandonne une dizaine d'heures, les flacons bien bouchés. On neutralise avec la soude titrée ; on con-

tinue ainsi en chauffant et abandonnant à la température ordinaire. Au bout de 50 heures, le virage définitif était obtenu, car au bout de 7 à 8 jours, il ne variait plus.

Calcul. — Soit m la masse de substance prélevée, n le nombre de centimètres cubes de soude N/10 absorbés, n' le nombre de centimètres cubes de soude N/10 utilisés pour l'essai à blanc, M la masse moléculaire de la cétone :

$$\text{Cétone \%} = \frac{M (n - n')}{100 m}$$

Dans notre cas particulier :

$$M = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{COCH}_3 = 180$$

$$\text{Cétone \%} = \frac{1,8}{m} \times (n - n')$$

En réalité, et dans ce cas particulier de la méthyl bornylcétone, ce procédé ne nous donne que l'ordre de grandeur de la quantité de cétone formée.

Un essai fait ultérieurement avec la cétone pure nous a montré que, dans les conditions indiquées plus haut, la soude absorbée ne correspondait qu'à 86 % de la cétone présente.

Toutefois, ce dosage approximatif nous a permis de choisir entre diverses techniques de préparation de la bornylméthylcétone, les différents essais ayant été faits dans des conditions comparables.

ESSAIS DE PREPARATION DE LA BORNYL METHYL CETONE

1. Avec le magnésien du chlorhydrate de pinène.

a) Selon la méthode DARZENS et ROST, c'est-à-dire en versant l'organomagnésien dans la solution étherée du chlorure d'acide.

Opérant sur une demi-molécule, nous obtenons après traitement habituel (voir ci-dessous) 86 grammes de produit brut.

La recherche de la cétone nous a donné (pour $m = 1$ gr. 2 ; $n = 6,6$ et $n' = 3,6$) :

$$\text{Cétone \%} : \frac{1,8 \times 3}{1,2} = 4,5$$

Rendement de la réaction en cétone :

$$\frac{4,5 \times 86}{90} = 4,3 \%$$

b) En versant le chlorure d'acétyle en solution étherée sur l'organomagnésien.

Opérant encore sur une demi-molécule, il en résulta 96 grammes de produit brut. Le dosage opéré sur 1 gr. 2 de ce produit nous donna $n = 5,2$ (essai à blanc $n' = 3,6$) ; d'où :

$$\text{Cétone \%} : \frac{1,8 \times 1,6}{1,2} = 2,4 \%$$

Rendement :

$$\frac{2,4 \times 96}{90} = 2,5 \%$$

2° Condensation du chlorure d'acétyle avec le magnésien du bromhydrate de pinène, ce dernier étant versé dans la solution étherée du chlorure d'acide.

A partir d'une molécule de chaque constituant, nous obtenons 138 grammes de produit brut, pour lequel une prise d'essai de 1 gr. 615 donne $n = 10,3 \text{ cm}^3$, tandis que l'essai à blanc indiquait $n' = 4 \text{ cm}^3$.

$$\text{Cétone \%} : \frac{1,8 \times 6,3}{1.615} = 7 \%$$

Rendement en cétone :

$$\frac{7 \times 138}{180} = 5,3 \%$$

L'action que nous avons étudiée avec le plus de soins est celle du magnésien du bromhydrate de pinène sur le chlorure d'acétyle. Nous dirons cependant quelques mots des essais faits avec le chlorhydrate.

Le chlorhydrate était obtenu par action HCl sec sur de l'essence de térébenthine française grossièrement privée d'un peu de têtes (aqueuses) et de queues par distillation, sous vide.

Le chlorhydrate essoré était recristallisé trois fois

dans son poids d'alcool éthylique, puis séché sous vide au bain-marie. Dans ces conditions, il fondait à 125°.

Le bromhydrate cristallisé de la même manière se décompose trop aisément pour qu'on puisse le sécher ainsi.

Après cristallisation, on l'abandonnait sous siccateur à vide. Il fondait alors à 92-93°. Au moment de faire le magnésien, sa solution étherée était séchée sur fil de Na pendant quelques minutes.

Le magnésien était préparé selon la technique habituelle, et en atmosphère d'azote.

Pour obtenir les meilleurs rendements en magnésien, nous mettions le dérivé halogéné en solution très diluée (1 mol. dans 1 litre d'éther), nous employions un léger excès de magnésium et nous évitions le plus possible de chauffer pour ne pas favoriser la réaction de Würtz.

En titrant le magnésien selon la méthode de GILMANN, WILKINSON, FISHEL et MEYERS (1), nous obtenions ainsi, avec le chlorhydrate, des rendements de 70 % en organomagnésien, avec le bromhydrate des rendements de 72-75 %. Le chlorure d'acétyle était préparé selon la méthode habituelle par action de l'acide acétique sur l'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure d'acide était redistillé à l'abri de l'humidité avec une colonne spirale, et l'on recueillait ce qui passait à 51° sous 760 ^m/m.

(1) *Journ. of Am. Soc.* 1923, t. 45, p. 150.

PREMIER ESSAI

Nous avons opéré sur une demi-molécule.

Chlorhydrate de pinène	86 gr.
Ether anhydre	500 cc.
Magnésium en ruban	15 gr.

Lorsque la réaction semble terminée, on chauffe à douce ébullition pendant une heure environ. Le magnésien est alors refroidi dans le mélange glace-sel.

D'autre part, on fait une solution de 40 grammes de chlorure d'acétyle dans 200 grammes d'éther anhydre, et ce mélange est lui-même refroidi dans la glace et le sel.

En opérant toujours en atmosphère d'azote, la solution de magnésien était versée lentement goutte à goutte dans la solution de chlorure d'acétyle, maintenue dans le mélange réfrigérant et constamment agitée. Un tube de dégagement plongeant dans un godet à mercure attestait qu'il n'y avait pas élévation de température.

Le ballon contenant le magnésien était lavé trois fois à l'éther anhydre, et cet éther de lavage versé dans le chlorure d'acétyle. Pour les quantités ci-dessus, cette condensation durait trois heures environ.

Le produit de condensation était ensuite abandonné une nuit à la température du laboratoire.

Notons que, dans cette réaction, il se forme un solide blanc insoluble dans l'éther.

Hydrolyse. — En ajoutant de la glace dans le produit refroidi extérieurement par l'eau glacée, et toujours agité, le précipité disparaît et l'on a finalement deux couches, une couche aqueuse acide, et la couche supérieure éthérée. Il est inutile d'ajouter un acide pour dissoudre la magnésie, car il reste suffisamment de chlorure d'acide qui n'a pas réagi pour engendrer par action de la glace les acides nécessaires à cette dissolution.

La couche éthérée est lavée à l'eau, puis avec une solution $\text{CO}^3 \text{Na}^2$ à 10 %, puis à l'eau distillée.

On sèche sur SO^4Na^2 anhydre. On chasse l'éther au bain-marie puis les dernières traces sous vide.

C'est sur le produit brut ainsi obtenu (86 grammes) qu'on dose la cétone à l'hydroxylamine (cétone % 4,5).

Rendement en cétone : 4,3 %.

DEUXIEME ESSAI

Le mode opératoire employé dans cet essai ne diffère du précédent qu'en ce que le chlorure d'acide en solution éthérée est versé dans la solution du magnésien. Nous avons vu déjà que, dans ce cas, le rendement en cétone était encore plus mauvais, puisqu'il n'atteignait que 2,5 %.

ESSAIS AVEC LE BROMHYDRATE DE PINENE

Préparation de la bornyl méthylcétone

Le bromhydrate d'où nous sommes partis fondait à 92-93°. Son pouvoir rotatoire, en solution toluénique $C = 1/10$ était de -30° à la raie D du sodium 2 gr. 5 dilués à 25 cm³ dans du toluène pur. Rotation lue pour la raie D ($\lambda = 589$) : -6° (pour un tube de 20 cm.)

$$[\alpha_D] = \frac{-6 \times 10}{2} = -30^\circ$$

Nous avons opéré comme dans le cas du chlorhydrate (premier essai), en employant les quantités suivantes :

Bromhydrate	217 gr. (1 mol.)
Mg	28 gr. (léger excès)
Ether	1.000 cc.

Le chlorure d'acétyle (79 grammes) était dissous dans cinq fois son poids d'éther anhydre.

Dans une première réaction, nous avons chauffé le magnésien pendant une heure pour l'achever, et éliminer les dernières traces de bromhydrate qui n'avaient pas réagi.

Par la suite, des dosages de bromhydrate dans le ma-

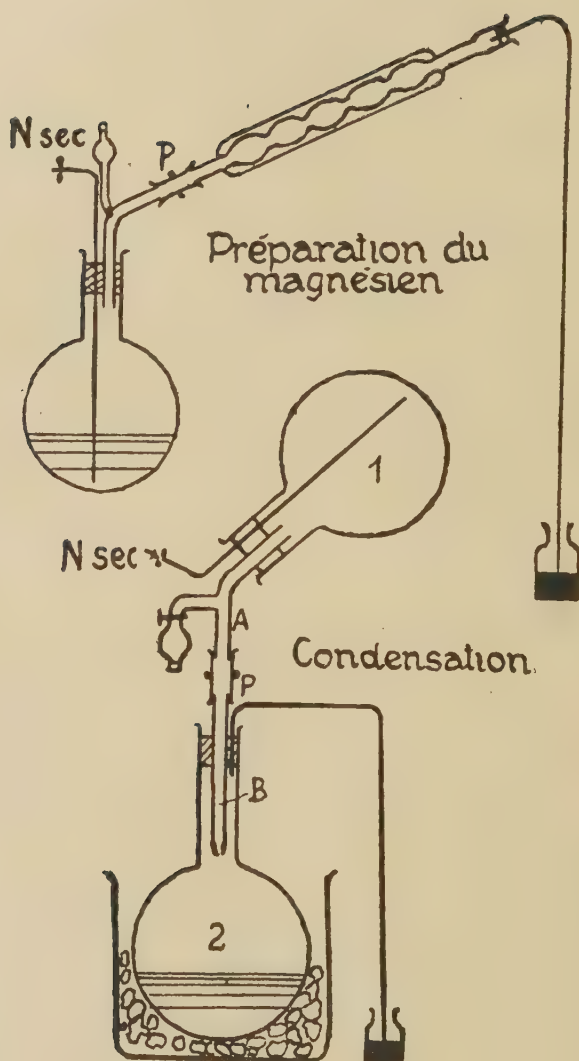
gnésien préparé simplement par agitation à froid, nous ont montré que 99 % du bromhydrate étaient entrés en réaction dans ces dernières conditions.

Le chauffage favorisant la réaction de Würtz qui conduit au dibornyle, et diminuant ainsi les rendements en magnésien, nous nous sommes abstenus, dans les essais ultérieurs, de chauffer.

Le magnésien était préparé en atmosphère d'N (azote séché sur ponce imprégnée de P^2O^5).

La condensation était également faite en atmosphère d'azote, la solution étherée de chlorure d'acétyle était refroidie par le mélange glace-sel.

Nous avons adopté les appareils suivants pour ces opérations :



Grâce à ce dispositif, il suffit de renverser le ballon contenant le magnésien après avoir fermé la pince P, de réunir les tubes A et B par le caoutchouc, le ballon 2 contenant le chlorure d'acétyle en solution éthérée et en atmosphère d'N.

On règle ensuite le débit par la pince P, créant au besoin une légère surpression d'N dans le ballon 1.

Grâce au caoutchouc, on peut agiter constamment le ballon 2, pour diminuer autant que possible les échauffements locaux. Le tube plongeant dans le godet à mercure permet de déceler les variations de température, c'est-à-dire sert d'indicateur pour le réglage du débit.

Quand le magnésien est complètement introduit à l'aide de l'ampoule à brome, on rince plusieurs fois le ballon 1 avec de l'éther anhydre.

La condensation terminée (ce qui demande 5 à 6 heures pour une molécule), on abandonne à la température du laboratoire jusqu'au lendemain matin.

L'hydrolyse est effectuée ainsi qu'il a été indiqué dans le cas du chlorhydrate de pinène, et par les mêmes traitements que dans ce cas, nous obtenons finalement un produit brut (environ 140 grammes par opération sur une molécule).

Ce produit contient, comme nous l'avons déjà dit, 7 % de cétone.

ESSAI D'APPLICATION DE LA METHODE DE BLAISE

La médiocrité de ces résultats nous incita à essayer d'appliquer la méthode de BLAISE (1), qui consiste à remplacer l'organomagnésien par l'organozincique.

Les travaux de BLAISE et de ses élèves ont prouvé, en effet, que, dans la plupart des cas, on obtenait la cétone avec de meilleurs rendements par action d'un chlorure d'acide sur un organozincique, que par l'action du même chlorure d'acide sur l'organomagnésien correspondant.

Technique opératoire

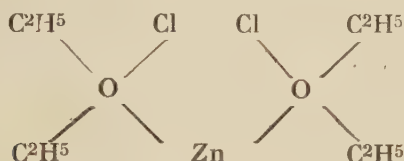
On prépare d'abord le magnésien à la façon habituelle. D'autre part, on utilise de l'éthérochlorure de zinc obtenu en dissolvant une molécule de chlorure de zinc pur et débarrassé de traces d'humidité par fusion, dans deux molécules d'éther anhydre.

Cette dissolution exige les proportions indiquées, en ajoutant trop d'éther, l'excès surnage ; trop de chlorure de zinc, l'excès ne se dissout pas.

Il semble donc que cette dissolution soit une véritable

(1) C. R. 1904, t. 139, p. 1211, et C. R. 1905, t. 140, p. 661.

combinaison conduisant à un produit qu'on peut représenter, avec certains auteurs, par la formule :



Cet éthérochlorure étant préparé, on refroidit le magnésien par le mélange glace-eau, et par l'ampoule à brome on introduit goutte à goutte le composé zincique en évitant toute élévation de température. Pendant cette introduction, il est prudent de protéger le contenu de l'ampoule contre l'humidité atmosphérique par un petit tube desséchant.

Avant de faire réagir le chlorure d'acide sur l'organo-zincique ainsi préparé, il est nécessaire, d'après BLAISE (*loc. cit.*), de chasser l'éther pour éviter des réactions secondaires. On introduit alors du toluène anhydre dans le ballon et on chasse l'éther (sous pression réduite) en chauffant légèrement (20-25°). On arrête cette distillation quand le toluène commence à distiller.

On introduit alors le chlorure d'acide dilué dans deux fois son poids de toluène anhydre, en agitant constamment et évitant toute élévation de température.

Le produit de la réaction est abandonné une nuit, il est ensuite hydrolysé dans les conditions habituelles, l'oxyde de Zn dissous par l'acide sulfurique 1/10 glacé. On lave à l'eau, puis au bicarbonate jusqu'à neutralité. Notons, en passant, que dans notre expérience, cette neutralité fut très difficile, sinon à atteindre, du moins

à maintenir. Le produit neutre redevenait acide au bout de quelque temps. Après des lavages répétés, on obtient enfin la neutralité permanente, on lave à l'eau, sèche sur SO^4Na^2 , chasse le toluène sous vide. Nous avons effectué cette opération sur deux molécules de chlorhydrate de pinène. Nous avons obtenu 250 grammes de produit brut.

Le dosage à l'hydroxylamine y décèle 11 % de cétone.

Le rendement de cette réaction est donc de 7 %.

Notons qu'un peu de cétone était entraînée avec le toluène. Les rendements sont donc sensiblement supérieurs à ceux qui furent obtenus par action directe du chlorure d'acétyle sur le magnésien du chlorhydrate de pinène.

Toutefois, notre but principal n'étant pas seulement la préparation de cette cétone, mais bien le comportement des magnésiens $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ vis-à-vis des chlorures d'acides, nous n'avons pas poursuivi davantage l'étude de cette réaction de BLAISE.

Il était bon toutefois que nous signalions son application possible dans la série terpénique, où, à notre connaissance, elle n'avait pas encore été essayée.

EXTRACTION DE LA CETONE

Nous avons tenté de séparer cette cétone :

- 1° par distillation du produit brut ;
- 2° par entraînement fractionné à la vapeur d'eau ;
- 3° par sa combinaison bisulfite ;
- 4° enfin par sa semicarbazone.

I. — Distillation du produit brut

140 grammes du produit brut de réaction furent distillés sous 13 ^m/m.

Dans chaque fraction, la cétone fut dosée à l'hydroxylamine. Voici les résultats obtenus :

MASSE DE LA FRACTION	E /13 mm		CÉTONE DOSÉE	CÉTONE EN POIDS
17 gr.	32.59	Liquide	Traces	
18 gr.	59.100	3 gr. de liquide 15 gr. de solide	Traces 4 %	0 gr. 6
8 gr.	100-107	Liquide	35 %	2 gr. 8
36 gr.	107-175	Solide	2 %	1 gr. 12
Résidus 39 gr.		Solide	3 %	1 gr. 17

La cétone se trouve donc répartie dans toutes les fractions. Nous avons essayé de fractionner sous pression de 100 ^m/m, puis sous pression ordinaire.

Les résultats ne furent pas meilleurs.

Dans la distillation sous pression ordinaire, il y avait d'ailleurs décomposition partielle du produit.

II. — Entraînement à la vapeur d'eau

Il ne nous donna pas de meilleurs résultats. Voici le tableau des quantités de cétone obtenues dans les diverses fractions :

FRACTION	MASSE	% CÉTONE	MASSE DE CÉTONE dans CETTE FRACTION
I	9 gr. liquide	15 %	1 gr. 4
	3 gr. solide	1 %	"
II	2 gr. liquide	10 %	0 gr. 2
	57 gr. solide	2 %	1 gr. 14
III	47 gr.	6 %	2 gr. 62

Là encore, la cétone se trouve répartie dans les différentes fractions.

III. — *Combinaison bisulfite*

Une tentative d'extraction de la cétone par sa combinaison bisulfite ne nous donna aucun résultat.

IV. — *Extraction de la cétone par sa semicarbazone*

Les meilleurs rendements en semicarbazone ont été obtenus dans les conditions suivantes :

40 grammes de produit brut étaient dissous dans 50 cm³ d'alcool éthylique à 95°. D'autre part, 10 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 10 grammes d'acétate de potassium étaient mis en solution dans 30 grammes d'eau. Les deux solutions étaient mélangées dans un flacon bien bouché que l'on plaçait sur une machine à secouer.

Au bout de 4 heures d'agitation, il se forme un magma qui surnage le liquide.

Ce magma essoré (25 grammes) était ensuite agité une demi-heure avec de l'éther. Il se transformait alors en une poudre qu'on essorait, lavait à l'eau et séchait sous vide (15 grammes).

Ces 15 grammes dissous dans 400 cm³ d'alcool bouillant donnent finalement 4 grammes d'un produit fondant à 225-226° avec décomposition.

Nous avons vérifié que ce produit était bien la semicarbazone de la méthylbornylcétone :

1° par dosage d'N,

2° par régénération de la cétone, et dosage de C et H, dans cette cétone.

Dosage d'azote sur la semicarbazone

(Méthode de DUMAS)

Substance : 0 gr. 2777.

Volume : 43,3 cm³ à 15°.

Pression : 748,5 mm (temp. du baromètre 13°) (échelle en laiton).

Tension de la vapeur d'eau à 15° : 12,7 mm.

Pression partielle de l'azote :

$$748,5 - [1,6 + 12,7] = 734,2 \text{ mm.}$$

$$\text{N \% : } \frac{100 \times 0,0012505 \times 734,2 \times 273}{0,2777 \times 760 \times 288} = 17,85$$

N % calculé pour C¹³H²³ON³ 17,72

Analyse élémentaire de la cétone régénérée

Nous indiquons plus loin la technique employée pour régénérer la cétone de la semicarbazone. Nous donnons seulement ici les résultats de son analyse :

Substance : 0 gr. 2075.

Masse de CO² : 0 gr. 6072.

Masse d'H²O : 0 gr. 2181.

	Trouvés	Calculés p. C ¹² H ²⁰ O
C % : 0 gr. 6072 $\times \frac{3}{11} \times \frac{100}{0,2075} =$	79,8	80
H % : 0 gr. 2181 $\times \frac{1}{9} \times \frac{100}{0,2075} =$	11,68	11,11
O (par différence)	8,52	8,89

Le corps fondant à 225-226 obtenu par action du chlorhydrate de semicarbazide sur le produit brut de condensation, peut donc être considéré comme la semicarbazone de la bornylméthylcétone. Nous verrons par la suite que d'autres propriétés et d'autres mesures ont confirmé ce résultat.

1. Fixation d'une molécule d'hydrogène sur la semicarbazone.

2. Titrage acidimétrique du chlorhydrate de la semicarbazide ainsi obtenue.

3. Fixation d'une molécule d'hydrogène sur la cétone régénérée.

4. Formation de l'oxime de la cétone, et dosage d'azote sur cette oxime.

RECHERCHE D'ISOMERES POSSIBLES

Suivant l'idée première de notre travail, nous nous sommes efforcés de rechercher si notre produit brut de condensation ne contenait pas des cétones isomères, éventuellement :

la « Bornyl » méthylcétone
et l' « Isobornyl » méthylcétone.

La première question envisagée fut la suivante :

Par action à *froid* du chlorhydrate de semicarbazide sur le produit brut de réaction n'obtenait-on principalement qu'une des deux semicarbazones, l'autre ne se formant que très lentement dans ces conditions ?

Pour résoudre cette question, nous avons fait trois expériences :

I. Nous avons repris les eaux-mères de formation de la semicarbazone (F. 225) et les avons réagitées plusieurs jours avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de potassium, à froid.

Il ne se forma rien.

II. Nous avons chauffé ce mélange au bain-marie bouillant pendant 11 heures. Il se forma un solide fondant brut à 246-252 en se décomposant. Nous avons essayé de le purifier par cristallisation.

Mais il était insoluble même à chaud, dans l'eau, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'éther, l'éther de pétrole, la ligroïne, le benzène, le toluène, l'acétone, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone.

Il brûle avec dégagement de gaz ammoniac.

Nous l'avons agité plusieurs fois avec de l'éther et de l'eau alternativement, pour le débarrasser autant que possible des substances qui l'accompagnaient dans sa formation.

Le dosage d'azote effectué sur ce produit indique une teneur de 30 %.

Nous n'avons donc pas affaire à une semicarbazone de la cétone $C^{10}H^{17}COCH^3$ qui contient 17,7 % d'azote.

III. Une prise d'essai des eaux-mères de formation de la semicarbazone à froid fut soumise au dosage à l'hydroxylamine.

Il n'y fut point trouvé de cétone, même après abandon (en flacon bouché) de l'essai pendant 7 jours.

D'ailleurs, nous avons vérifié, sur une préparation, que la cétone dosée par l'hydroxylamine (toutes corrections faites) sur le produit brut, correspondait à peu près quantitativement à la semicarbazone obtenue à froid (toute récupération faite, bien entendu, des solvants de purification).

Des constatations précédentes, il résulte que : Si l'action du magnésien du chlorhydrate de pinène sur le chlorure d'acétyle donne naissance à deux cétones isomères, la semicarbazone F 225-226 est un mélange de leurs semicarbazones respectives.

Nous avons donc entrepris la séparation de ces semicarbazones par cristallisation, en nous guidant sur le pouvoir rotatoire des fractions obtenues. La semicarbazone initiale fondait, comme nous l'avons vu, à 225-226. Nous avons pris sa rotation dans l'acide acétique, à la concentration 0 gr. 491 dans 25 cm³ et avons obtenu, sous 20 cm., aux différentes radiations données par la lampe à mercure :

$$\alpha_J = - 1^{\circ}8'$$

$$\alpha_V = - 1^{\circ}16'$$

$$\alpha_b = - 2^{\circ}4'$$

ce qui lui assigne les pouvoirs rotatoires suivants :

$$[\alpha_J] = - 28,85$$

$$[\alpha_V] = - 32,25 \text{ Dispersion } B/J = 1,8$$

$$[\alpha_b] = - 52^{\circ}6$$

Cette semicarbazone initiale fut recristallisée dans l'acide acétique. Nous nous sommes astreints à obtenir après chaque cristallisation une quantité de produit égale à la moitié de la quantité initiale.

Nous avons fait également les mesures de rotation sur la semicarbazone récupérée de la cristallisation du produit initial dans l'acide acétique ; cette semicarbazone récupérée devant donner, dans le cas où plusieurs isomères étaient en présence, la divergence maxima entre ses propriétés et celles du produit de dernière cristallisation.

Voici le tableau des résultats obtenus :

Semicarbazone	F	$[\alpha_J]$	$[\alpha_V]$	$[\alpha_B]$	B/J
Initiale ...	225-226	—28°85	—32°25	—52°6	1,8
De 1 ^{re} crist.	223-224	—28°6	—30°4	—57°8	2,02
De 2 ^e crist.	218-220	—25°9	—29°4	—52°4	2,03
De 3 ^e crist.	210-211	—25°6	—28°5	—49°6	1,9
Récupérée .	195-197	—23°6	—26°6	—48°7	2,06

Les pouvoirs rotatoires des différentes fractions sont trop voisins pour nous permettre de conclure à l'existence de deux semicarbazones isomères.

ETUDE DE LA CETONE $C^{10}H^{17}COCH^3$
ET DE QUELQUES DERIVES

Régénération de la cétone, à partir de la semicarbazone

La semicarbazone de la bornylméthylcétone est décomposée à 100° par l'eau et l'acide phtalique avec régénération de la cétone, laquelle se trouve ainsi entraînée à la vapeur. Nous avons employé l'acide phtalique pour que l'hydrolyse soit aussi douce que possible et les isomérisations, transpositions, moins probables. Nous utilisons pour cette opération un rectificateur portant un tube à brome, et communiquant avec un autre rectificateur servant de récepteur et refroidi au mélange glace-eau. Le premier rectificateur était chauffé au bain d'eau salée. Dès que son contenu atteignait l'ébullition, on laissait couler goutte à goutte de l'eau du tube à brome, de manière à maintenir à peu près le niveau constant.

Pour 8 grammes de semicarbazone, nous employions 16 grammes d'acide phtalique.

Avec ces quantités, il fallait environ 5 à 6 heures pour entraîner toute la cétone.

Au bout de ce temps, le contenu du ballon récepteur était placé dans un décanteur. La cétone qui formait la couche supérieure était recueillie, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain d'huile.

8 grammes de semicarbazone donnent 4,5 grammes de cétone.

Rendement :

$$\frac{237}{180} \times \frac{4,5}{8} \times 100 = 74 \%$$

Propriétés de la cétone

La cétone $C^{10}H^{17}COCH^3$ est un liquide, peu soluble dans l'eau, soluble dans tous les solvants ordinaires, d'odeur caractéristique, bouillant à 105° sous 10^m .

Densité à 12° .

Par rapport à l'eau à 12° : 0,971.

Pouvoir rotatoire

Nous avons mesuré la rotation aux trois radiations de la lampe à mercure, ainsi qu'à la raie D du sodium, en utilisant un tube de 5 cm. de longueur.

$\alpha_D = - 32^\circ 48'$	$[\alpha_D] = - 67^\circ 56$
$\alpha_J = - 34^\circ 50'$	$[\alpha_J] = - 71^\circ 75$
$\alpha_V = - 41^\circ 12'$	$[\alpha_V] = - 84^\circ 86$
$\alpha_B = - 90^\circ 22$	$[\alpha_B] = - 186^\circ 1$

Dispersion :

$$\frac{B}{J} = 2,59$$

Indice de réfraction

En utilisant le réfractomètre d'Abbe, nous avons trouvé pour l'indice de réfraction à 12° : $n = 1,484$, ce qui donne pour la réfraction moléculaire

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = \frac{(1.484)^2 - 1}{(1.484)^2 + 2} \times \frac{180}{0,971} = 53,03$$

D'autre part, la somme des réfractions atomiques et de liaison donne :

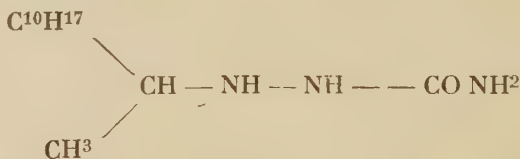
$$\begin{array}{rcl} \text{C}^{12} & : & 2.501 \times 12 = 30.012 \\ \text{H}^{20} & : & 1.051 \times 20 = 21.02 \\ \text{O} & = & 2.287 \\ & & \hline & & 53.31 \end{array}$$

ce qui réalise une assez bonne concordance.

DERIVES DE LA CETONE C¹⁰H¹⁷COCH³

Semicarbazide

Nous ne reviendrons pas sur les propriétés de la semicarbazone. A partir de ce dérivé, nous avons fait, par hydrogénation catalytique la semicarbazide correspondante



Préparation. — La semicarbazone est mise en suspension dans un mélange d'eau, d'acide acétique et d'acide chlorhydrique dans les proportions suivantes :

semicarbazone	2 gr. 37 (1/100) mol.
HCl normal	12 cc. 5
eau	40 cc.
CH ³ CO ² H	30 cc.

On ajoute 2 grammes de catalyseur (noir de platine) et l'on agite en atmosphère d'hydrogène selon la méthode indiqué par M. VAVON.

Dans ces conditions, l'hydrogène se fixe lentement

(9 heures pour 1/100 mol.), ainsi que le montre le tableau suivant :

Temps en minutes	H absorbé (en cm ³)
0	0
10	8
20	31
30	41
40	51
50	58
60	71
75	78
90	96
100	106
150	126
190	136
235	141
270	166
300	179
330	184
360	196
540	280

Remarque. — Nous avons été amenés à faire l'hydrogénation dans le milieu eau, acide acétique, HCl pour les raisons suivantes :

Dans un premier essai, nous n'avions employé que l'eau et l'acide chlorhydrique en quantité un peu supérieure à celle nécessitée par la transformation de la semicarbazide formée en chlorydrate soluble dans l'eau.

Dans ces conditions, il a fallu 20 heures pour hydrogèner 1/100 mol. de semicarbazone.

L'addition d'acide acétique (dans lequel la semi-carbazone est légèrement soluble) favorise l'absorption d'hydrogène.

D'autre part, nous ne voulions pas hydrogèner en milieu acétique pur, à cause des difficultés que nous aurions rencontrées ensuite pour extraire la semicarbazide de son milieu de formation.

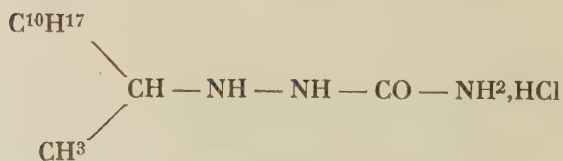
L'hydrogénation terminée, la semicarbazide à l'état de chlorhydrate se trouve en dissolution dans l'eau acétique. On décante pour séparer le platine, on traite par la soude diluée, à froid, jusqu'à légère alcalinité. La semicarbazide précipite en cristaux très fins qui, séchés, fondent à 182-183°. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine à chaud. Recristallisés dans le benzène, ils fondent à 185-186.

A la concentration 1/25 dans l'acide acétique, cette semicarbazide possède les pouvoirs rotatoires suivants :

(tube de 20 cm) J — 1°58'	[α J] = — 24°5
V — 2°10'	[α V] = — 27°
B — 3°46'	[α B] = — 47°

Dispersion : B/J = 1,91

Chlorhydrate



$$\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{ON}^3\text{Cl} = 275.5$$

On dissout la semicarbazide dans l'éther, où elle est d'ailleurs peu soluble.

D'autre part, on titre une solution d'HCl sec dans l'éther anhydre.

On ajoute à la première solution un volume convenable de la seconde, de façon à avoir un léger excès d'HCl. C'est ainsi qu'à une solution de 0 gr. 4 de semicarbazide dans l'éther, nous avons ajouté 3 cm³ d'une solution HCl dans l'éther, dont le titrage avait indiqué qu'elle contenait 1 mol. HCl dans 162 cm³.

(Notons, en passant, qu'un trop grand excès d'HCl empêcherait la précipitation du chlorhydrate.)

Lors du mélange, un louche apparaît et, au bout de 2 heures, un précipité blanc s'est rassemblé au fond du récipient. On essore et abandonne dans un siccateur à vide pendant une nuit.

Ce produit fond à 165-166 en se sublimant partiellement.

Dosage de l'HCl du Chlorhydrate

On peut titrer l'acide chlorhydrique d'un chlorhydrate de semicarbazide, en milieu aqueux en présence de phénol phtaléine comme indicateur.

Nous avons fait deux titrages qui nous ont donné les résultats suivants :

Premier essai : 0 gr. 1488 de substance dans 200 cm³ d'eau absorbent 5 cm³ 35 de soude N/10.

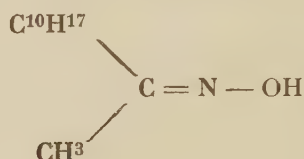
Calculé pour C¹³H²⁶ON³Cl : 5 cm³ 39.

Deuxième essai : 0 gr. 1316 dans 200 cm³ d'eau absorbent 4 cm³ 75 NaOH N/10.

Calculé : 4 cm³ 76.

Le produit (F : 185-186) d'hydrogénation de notre *cétone* possède donc bien la masse moléculaire exigée par la formule de la semicarbazide correspondante.

II. — OXIME DE LA BORNYLMETHYLCETONE



La *cétone* en solution alcoolique est additionnée de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de potassium en léger excès et en solution aqueuse. On chauffe au *bain-marie* pendant une heure, chasse la majeure partie de l'alcool ; l'oxime précipite.

Nous avons employé les quantités ci-dessous :

Cétone	1 gr.
NH ² OH, HCl	0 gr. 7
CH ³ CO ² K	0 gr. 8

et avons obtenu 1 gr. 5 d'oxime brute fondant à 54-58.

Cette oxime est extrêmement soluble dans tous les solvants ordinaires. Nous l'avons recristallisée dans l'alcool. Par évaporation de la solution alcoolique, nous avons obtenu des aiguilles fines fondant à 64°-66°.

Le dosage d'azote nous indiqua 6,81 % (au lieu de 7,17 calculé pour $C^{12}H^{21}NO$).

Substance : 0 gr. 1780.

Volume : 10 cm^3 6 à 13°.

Pression barom. : 741,3 (tp du barom. 13°). N % : 6,81.

Cette différence s'explique aisément si l'on considère la difficulté de recristallisation de l'oxime. Le produit analysé (F. 64-66) n'était pas rigoureusement pur.

Il faut noter que nous avons aussi essayé de faire l'oxime sur le produit brut, pour en extraire la cétone. Toutes nos tentatives furent infructueuses, l'oxime étant sans doute soluble dans le milieu de formation.

Pouvoir rotatoire de l'oxime

0 gr. 520 d'oxime dissous dans 25 cm^3 d'éther donnent :

$$\begin{array}{ll} J = -48' & [\alpha J] = -19^{\circ}23 \\ \text{sous 20 cm } V = -58' & \text{d'où } [\alpha V] = -23^{\circ}24 \\ B = -1^{\circ}46' & [\alpha B] = -42^{\circ}47 \\ \text{Dispersion } B/J = 2,2 \end{array}$$

Vitesse d'oximation de la cétone

Nous avons dit, au début de ce chapitre, que nous déterminions le rendement de nos différentes réactions en cétone, en titrant celle-ci par le chlorhydrate d'hydroxylamine selon la méthode de BROCHET (*loc. cit.*). Nous avons voulu déterminer, par une contre-expérience, la valeur de la méthode, dans le cas de son application à notre cétone.

I. Opérant avec les mêmes concentrations et dans les mêmes conditions de température qui étaient réalisées dans nos dosages, mais en partant de quantités connues de cétone pure, nous avons ainsi trouvé que ces dosages ne décelaient que 86 % de la cétone.

II. Ces résultats nous ont incité à déterminer la vitesse d'oximation de notre cétone dans des conditions analogues à celles employées par d'autres auteurs pour d'autres cétones.

La technique utilisée fut celle décrite par M. ANZIANI (Thèse en Doctorat, p. 76).

Mode opératoire. — A) D'une part, on mélange 50 cm³ d'une solution alcoolique de cétone N/10 à 75 cm³ d'alcool et à 125 cm³ d'eau, on complète à 250 par un peu d'alcool à 50 %, on porte à la température à laquelle on veut faire l'expérience. — B) D'autre part, on mélange 50 cm³ d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10 à 50 cm³ d'une solution aqueuse de soude N/10, puis on ajoute 25 cm³ d'eau et 125 d'alcool, qu'on complète à 250 et on porte à la même température que le mélange précédent (1).

On fait le mélange A et B, on a 500 cm³ de solution, dans laquelle la cétone et l'hydroxylamine sont à la concentration N/100. On note l'heure qu'on prend comme origine des temps, on fait un premier prélèvement de 50 cm³, qui doit servir de contrôle, et dans lequel on titre l'hydroxylamine, au moyen d'acide sulfurique N/20 en

(1) Ces précautions ont été prises pour éviter le dégagement de chaleur, qui se serait produit en mélangeant des solutions aqueuses à des solutions alcooliques.

présence de bleu de bromophénol. D'autre prélèvements faits à des intervalles de temps convenables indiquent le % d'oxime formée. Quand on fait des mesures avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, dans le mélange B les 50 cm³ de soude sont remplacés par 50 cm³ d'eau. On fait également des prélèvements de 50 cm³ et on titre avec de la soude N/20.

Voici les résultats obtenus, à la température 39°, la cétone et l'hydroxylamine se trouvant, dans le mélange, à la concentration N/100 :

Heures	% oximé
0	1
1	2
17	5
67	21
130	34
302	49
542	72

Si l'on compare la vitesse de cette oximation à celles données par M. ANZIANI, on voit qu'elle est beaucoup plus faible.

La cétone la plus difficile à oximer, parmi celles qu'il étudia, l'orthoïso-propylcyclohexanone, dans les conditions identiques aux nôtres, donne 49 % d'oxime en 8 heures, alors que nous atteignons pour la cétone C¹⁰H¹⁷COCH³ 49 % d'oxime au bout de 302 heures.

Bornyl Méthylcarbinol $C^{10}H^{17}CHOH\ CH^3$. — Nous avons essayé de préparer ce produit par hydrogénation catalytique de la bornylméthylcétone.

4 grammes de cétone dissous dans 100 cc. d'acide acétique, additionnés de 2 grammes de platine étaient agités en atmosphère d'hydrogène.

La fixation d'hydrogène se fit rapidement ainsi que l'indique le tableau suivant :

Minutes	cc. d'H fixés
0	0
3	200
5	300
7	400
9	500
12	550

La quantité théorique d'H était fixée en 12 minutes. Au bout de ce temps, l'agitation fut continuée, mais il n'y eut plus fixation d'hydrogène. Pour séparer le noir de platine, le liquide fut décanté, traité par l'eau et alcalinisé. Un solide précipitait.

Ce solide brut fond à 45°-48°. Après séchage sous siccatteur à vide F : 48-52. Il est extrêmement soluble dans tous les solvants.

Pouvoir rotatoire. — Un gramme du produit (F 48-52) dissous dans 25 cc. d'alcool éthylique, donne, dans un tube de 20 cm. de longueur, les rotations suivantes, aux trois radiations de la lampe à mercure :

$$J = - 2^{\circ}$$

$$V = - 2^{\circ}10'$$

$$B = - 3^{\circ}42'$$

ce qui assigne à ce corps, dans les conditions indiquées, les pouvoirs rotatoires spécifiques

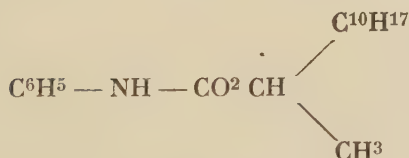
$$[\alpha] J = - 25^{\circ}$$

$$[\alpha] V = - 26^{\circ}25'$$

$$[\alpha] B = - 46^{\circ}25'$$

et la dispersion $B/J = 1,85$.

PREPARATION DE LA PHENYLURETHANE DU BORNYL METHYL METHANOL



Nous avons tenté de préparer ce dérivé en chauffant l'alcool avec l'isocyanate de phényle, dans divers solvants (pétrole, toluène...). Dans tous les cas, nous n'avons obtenu qu'un dépôt cristallin de diphénylurée.

Il nous a donc fallu opérer à froid selon les indications de CHARABOT. (Les principes odorants des végétaux.)

Un mélange de 1 gramme de produit et 1 gramme d'isocyanate de phényle dissous dans 5 cc. d'éther de pé-

trole fut abandonné dans un tube à essais bien bouché et paraffiné. Au bout de trois mois, on vit apparaître de petits cristaux ; un mois plus tard, on put en recueillir 0 gr. 2.

Ces cristaux séchés fondaient à 102-104.

Nous admettons qu'ils représentent la phényluréthane du bornylméthylméthanol. Nous avons obtenu trop peu de produit pour pouvoir l'étudier, nous n'avons pas eu le temps, d'autre part, d'en fabriquer à nouveau.

ETUDE DU PRODUIT DE CONDENSATION DU CHLORURE D'ACETYLE AVEC LE MAGNESIEN DU BROMHYDRATE DE PINENE

La médiocrité du rendement en cétone dans cette réaction nous a amené à chercher la nature des autres produits formés.

A *priori*, on pouvait prévoir dans le produit brut de la condensation, à côté de la cétone :

- 1° du bromhydrate de pinène non attaqué ;
- 2° du camphane provenant de l'hydrolyse du magnésien non condensé ;



- 3° du dibornyle qui se produit toujours dans l'action

du magnésium sur les halohydrates de pinène, selon la réaction, analogue à celle de Würtz :

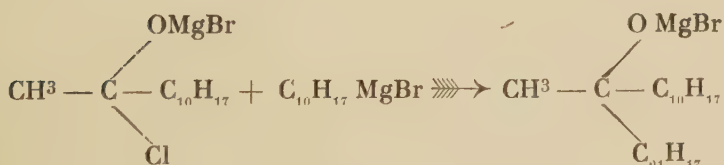


4° du bornéol provenant, malgré les précautions prises, de l'oxydation du magnésien

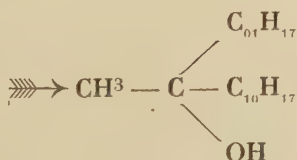


5° des éthers-sels, acétates de bornyle par exemple, pouvant se former dans l'action du chlorure d'acétyle sur le magnésien précédent :

6° enfin, l'alcool tertiaire dibornylméthylcarbinol formé d'après la suite de réactions :



et par hydrolyse :



Pour étudier notre produit de condensation, nous avons dosé sur un même échantillon :

la cétone à l'hydroxylamine,

le brome à la chaux selon la méthode habituelle,

le nombre d'hydroxyles par la méthode de TCHUGAEFF (1), et nous avons pris, de cet échantillon, un indice de saponification.

Sur un autre échantillon, nous avons fait, après extraction de la cétone, un entraînement à la vapeur d'eau, ce qui nous a permis de caractériser des carbures : bornylène, camphane, dibornyle.

Enfin, sur un troisième échantillon, nous avons cherché à extraire les alcools prévus, par action de l'anhydride phtalique sur leurs dérivés sodés.

1. *Dosage de la cétone.* — Comme à l'ordinaire, le dosage à l'hydroxylamine nous a conduit à admettre une teneur en cétone $C^{10}H^{17}COCH^3$ égale à 8 %.

2. *Dosage du brome.* — Poids de substance 0 gr. 3855. Poids AgBr 0 gr. 009. Br % : 1 %. Si nous admettons que ce Br provient de bromhydrate qui n'a pas réagi, nous sommes ainsi amenés à en admettre 3 % environ dans le produit de condensation.

(1) B. 1902 t. 35, p. 3912.

DOSAGE DES ALCOOLS SUR LE PRODUIT BRUT

1° Nous avons déterminé le nombre de mol. d'alcool contenus dans le produit brut (anhydre et vérifié neutre) par la méthode de TCHUGAEFF. Nous décrirons plus loin la technique opératoire employée à l'occasion du phényl-bornylcarbinol. Nous dirons seulement que la présente mesure est approximative, car nous avons opéré dans l'éther, n'ayant pas alors d'oxyde d'amyle à notre disposition.

2° Extrayant sur le produit brut, les alcools par action successive du sodium et de l'anhydre phtalique, nous avons obtenu un phtalate acide cristallisé, ou sans doute un mélange des phtalates acides des alcools contenus dans le produit brut. L'indice de saponification de ce produit nous donna la masse moléculaire moyenne des alcools qui entraient dans sa constitution.

Ces deux mesures nous permettent d'évaluer approximativement la teneur en alcools du produit brut. Mais nous insistons sur le fait que cette détermination ne nous donne que l'ordre de grandeur du % d'alcool, pour plusieurs raisons.

Pour que cette détermination soit exacte, il faudrait en effet pouvoir affirmer :

1° Que les alcools du produit brut réagissent quantitativement sur l'iodure de méthylmagnésium et sur le sodium ; leurs dérivés sodés sur l'anhydride phtalique ;

2° Que leurs phtalates sont saponifiés quantitativement (sans réactions secondaires).

Indice d'hydrogène mobile :

Poids de substance 1 gr. 7166.

Volume lu 57 cc. 2 à 17°.

Pression 754 ^m/_m 3 à 15°.

Tension de vapeur de l'éther à 17° : 397 ^m/_m.

Pression barométrique corrigée 754,3 — 1,9 = 752,4.

Pression partielle du méthane 752,4 — 397 = 355,4.

Nombre de mol. d'alcool dans 100 grammes de produit brut :

$$\frac{57.2 \times 355.4 \times 273 \times 100}{1,7166 \times 290 \times 22.412 \times 760} = \text{Omol. } 02$$

PHTALATE ACIDE DE CES ALCOOLS

a) Dérivé sodé : Après un certain nombre de tentatives infructueuses de préparation du dérivé sodé à froid, nous sommes parvenus à la réaliser, mais seulement à chaud. Plus exactement, nous commençons la réaction à la température ordinaire au sein de l'éther de pétrole, puis, quand le dégagement d'hydrogène dans ces conditions avait cessé, nous chassions l'éther de pétrole et portions progressivement le produit à 150°. Le sodium en excès se rassemblait en boules.

b) Après avoir séparé le sodium, nous mettions le produit en solution étherée et ajoutions l'anhydride phtalique, en léger excès. Il se produit un léger dégagement de chaleur. On abandonne 24 heures en agitant de temps à autre. Le lendemain, on traite par la soude diluée, sépare la couche étherée qui est rejetée. La couche alcaline est extraite à l'éther de pétrole. On l'acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, il se sépare une huile. On extrait alors au chloroforme (dans lequel l'acide phtalique est insoluble), sèche sur SO^4Na^2 . On chasse le solvant, et fait cristalliser le résidu dans l'éther de pétrole. (Nous avons essayé d'autres solvants sans succès.) Le produit cristallisé est abandonné sous vide F : 95-97.

INDICE DE SAPONIFICATION DU PHTALATE

1 gr. 0035 est chauffé pendant 3 heures (au bain-marie bouillant) avec 10 cc. 1 de soude normale.

On titre en retour par H^2SO^4 normal et trouve 4 cc. 6 H^2SO^4 N.

Soude employée : 5 cc. 5.

Masse moléculaire du phtalate :

$$\frac{1.0035 \times 2000}{5.5} = 366$$

ce qui correspond à une molécule d'alcool : 218.

Pourcentage d'alcool dans le produit brut :

$$218 \times 0.02 = 4,36.$$

IV. — INDICE DE SAPONIFICATION DU PRODUIT BRUT

2 gr. 2750 de produit sont chauffés une heure et demie au bain-marie avec 14 cc. de potasse alcoolique contenant 1 mol. 712 KOH par litre.

Après refroidissement, on titre la potasse qui n'a pas réagi par H^2SO^4 normal : on trouve 23 cc. 2 H^2SO^4 N. en présence de phénol phtaléine, ce qui indique la présence de 7/10.000 mol. d'éthers-sels dans 2 gr. 2750. En comptant les éthers comme acétate $CH^3CO^2C^{10}H^{17}$, il s'en trouve dans le produit brut environ 6 %.

Mais il faut remarquer que tout ou partie du bromhydrate de pinène présent a été ainsi identiquement saponifié : Il y a donc, en réalité, 4 à 6 % d'éther $CH^3CO^2C^{10}H^{17}$ dans le produit en condensation.

V. — L'entraînement à la vapeur d'eau va nous permettre d'isoler le dibornyle non entraîné.

Cet entraînement effectué sur 240 grammes de produit privé de cétone par le chlorhydrate de semicarbazide laissa comme résidu 85 grammes de produit solide, et l'on recueillit dans le distillat 137 grammes de liquide.

IDENTIFICATION DU RESIDU D'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR

Ce produit essoré, pressé sur filtre, fut cristallisé dans l'alcool éthylique.

Les cristaux obtenus, séchés sous vide, fondent à 67-68.

On en prit le pouvoir rotatoire dans la benzine (1,2515 dissous dans 25 cc. de benzène donnent sous 20 cm.) :

$$\begin{array}{lll} J = + 3^{\circ}12' & & [\alpha V] = + 37^{\circ}95 \\ V = + 3^{\circ}48' & [\sigma J] = + 31^{\circ}9 & [\alpha B] = + 66^{\circ}25 \\ B = + 6^{\circ}38' & & \text{Dispersion } B/J = 2,07 \end{array}$$

Ce produit distillé sous 12 ^m/_m passe à 186.190 : il ne reste presque rien dans le ballon de distillation. HOUBEN donne comme point d'ébullition du dibornyle sous une pression de 12 ^m/_m : 188.190.

Nous pouvons donc affirmer que ce produit est bien du dibornyle et le produit de condensation en renferme 30 a 35 %.

ETUDE DU PRODUIT ENTRAINE A LA VAPEUR

Ce produit desséché sur sulfate de soude fut distillé sous 20 ^m/_m.

Vers 55°, un solide commence à se sublimer et, malgré le refroidissement, on en perd une grande partie.

La sublimation continue tandis que la température monte jusqu'à 63° C.

Au-dessus de cette température, c'est un liquide jaunâtre qui distille entre 66 et 188° sans palier.

Au fond du ballon restaient quelques grammes d'un produit qui se solidifiait par refroidissement.

Partis de 137 grammes de produit, nous avons obtenu :

Têtes 20 grammes solide sublimé.

Corps 60 grammes E 66-188/20 ^m/_m.

Résidu 2 à 3 grammes.

Nous avons donc perdu 54 grammes sur 137 dans cette opération. Nous avons constaté, dans d'autres opérations, que le produit de tête était extrêmement volatile, *et qu'il était indispensable de refroidir le récepteur à — 20°, si l'on voulait le recueillir intégralement.*

ESSAIS FAITS SUR LE LIQUIDE E : 66-188/20 ^m/_m

Nous nous sommes contentés de rechercher sur ce liquide s'il n'y restait plus de cétone qui aurait échappé à la semicarbazide et d'y doser les éthers-sels.

RECHERCHE DE LA CETONE

1 gr. 031 de produit dissous dans 50 cc. d'alcool +
25 cc. NH_2OH , HCl N/10 :

NaOH N/10 : à froid	3 cc. 6
après chauffage	0 cc. 3
	3 cc. 9

Essai à blanc :

50 cc. d'alcool + 25 cc. NH_2OH HCl N/10 :

NaOH N/10 : à froid	3 cc. 7
après chauffage	0 cc. 2
	3 cc. 9

Au bout de 7 jours, les deux essais étaient encore neutres. Donc le produit ne contient pas de cétone.

INDICE DE SAPONIFICATION

5 gr. 6187 du produit sont traités par 28 cc. KOH alcoolique (à 1 mol. 712 par litre), à l'ébullition pendant une heure et demie.

Après refroidissement, on dose en retour l'excès de KOH non combinée avec de l'acide sulfurique N, en présence de phénolphthaléine comme indicateur. Nous dûmes employer 44 cc. 4 $\text{H}^2\text{SO}^4\text{N}$.

Nous trouvons ainsi que les éthers considérés comme acétate $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17}$ constituent 12 % de ce liquide.

TETES DE SUBLIMATION DU PRODUIT BRUT

Le produit que nous avons en grande partie perdu dans nos essais de distillation sous vide a été évalué de la manière suivante :

Un tube large recourbé en U est relié par une ligature de caoutchouc à un petit ballon taré, contenant le produit brut. Le tube est également taré. On chauffe le ballon à 60° , refroidit la partie en U à -20° , et opère sous vide.

Au bout de quelques heures, on arrête l'opération, tare à nouveau le tube et le ballon, vérifie qu'il n'y a pas de pertes. On place un nouveau tube identique au premier pour vérifier que la sublimation est achevée.

Nous avons ainsi obtenu un produit blanc F. 110-112 représentant 43 % du produit brut.

Nous avons pensé que c'était ou bien un mélange de camphane et de bornylène, ou bien un mélange de camphane et de camphène.

Pouvoir rotatoire : 2 gr. 458 dissous dans 25 cc. de benzène donnent :

$$\begin{array}{ll} \text{J} & + 1^{\circ}2' \\ \text{V} & + 1^{\circ}8' \\ \text{B} & + 2^{\circ}4' \end{array} \qquad \begin{array}{l} [\alpha\text{J}] = + 5^{\circ}2 \\ \text{B/J} = 2. \end{array}$$

Le signe de ces rotations plaide en faveur de la première hypothèse (mélange camphane et de bornylène), car, en général, en retirant l'hydracide d'un halohydrate de pinène gauche, on obtient soit du camphène gauche, soit du bornylène droit. Le pouvoir rotatoire du bornylène pur étant 15° , si notre hypothèse est juste, le produit doit contenir environ $1/3$ bornylène et $2/3$ camphane.

Nous avons alors cherché à confirmer ou infirmer cette hypothèse, en soumettant ce produit F. 110-112 à l'hydrogénation catalytique.

Le bornylène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ fixe 1 mol. d'hydrogène sur sa double liaison, en donnant du camphane, corps inactif. Le camphène, lui aussi, fixe 1 mol. d'hydrogène, mais il donne l'isocamphane qui possède le pouvoir rotatoire

L'hydrogénation nous donna les résultats suivants : 2 gr. 72 dissous dans 50 cc. d'alcool ordinaire en présence de 1 gramme de noir de platine fixèrent 180 cc. d'H en 2 minutes, et l'hydrogénation s'arrêta. Ainsi nous n'avons pu fixer que $(180/500)$, c'est-à-dire environ $1/3$ de la quantité d'hydrogène qui eût été nécessaire pour saturer 2 gr. 72 ($2/50$ mol.) de carbure éthylénique $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$.

Nous sommes donc encore amenés à admettre que le

produit F. 110-112 contient 1/3 de carbure $C^{10}H^{16}$ pour 2/3 de carbure saturé.

La solution alcoolique après hydrogénation fut filtrée et additionnée d'eau.

On obtint un précipité solide qui, séché, fondait à 148-150°, point de fusion voisin de celui du camphane. On en prit le pouvoir rotatoire en solution benzénique. *Ce produit était rigoureusement inactif.*

Tous ces résultats nous incitent à conclure que le solide sublimé F. 110-112 est un mélange d'environ 1/3 bornylène droit et 2/3 camphane.

CONCLUSIONS

BILAN DE LA REACTION

En résumé, nous avons trouvé dans le produit brut de condensation du magnésien du bromhydrate de pinène avec le chlorure d'acétyle.

Cétone C ¹⁰ H ¹⁷ CO CH ³	% 8
Br (en C ¹⁰ H ¹⁷ Br)	> 3
Ethers-sels (en C ¹⁰ H ¹⁷ O ² C CH ³)	4 à 6
Alcools	< 4
Carbures lourds (dibornyle)	30 à 35
Carbures volatiles : Bornylène	14
camphane	28
	91 à 98 %

Ce qui frappe dans ce tableau, c'est la prédominance des carbures 72 à 77 %.

La présence de camphane indique que 28 % du magnésien n'ont pas réagi.

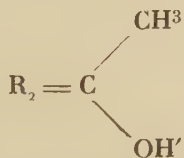
La présence de « dibornyle » montre l'importance de la réaction :



dans le cas du bromhydrate de pinène, même lorsqu'on opère à basse température.

Notons que ce carbure lourd n'est pas un individu chimique (1). Nous n'en avons pas fait l'étude, nous avons seulement constaté que ses propriétés physiques (points de fusion, d'ébullition, pouvoirs rotatoires et dispersion) coïncidaient avec celles données par différents auteurs pour le corps qu'ils nomment « dibornyle », « hydrodicamphène », « dicamphanyle », etc...

Les réactions conduisant à une cétone $RCOCH^3$ et à un alcool tertiaire :



qui eussent été les réactions principales pour un magnésien aliphatique ou arylique, deviennent ici des réactions secondaires.

(1) Voir à ce sujet PEIGNIER, thèse en doct., p. 46-47.

ACTION DES CHLORURES DE BENZOYLE
ET D'HEXAHYDRO BENZOYLE SUR LE MAGNESIEN
DU CHLORHYDRATE DE PINENE

En suivant exactement la technique employée pour le chlorure d'acétyle, nous avons essayé ces condensations.

Dans les deux cas, nous avons constaté :

1° que la majeure partie du chlorure d'acide n'avait pas réagi sur le magnésien ;

2° que le produit brut ne contenait que des traces de cétone et de faibles quantités d'alcool. Nous avons essayé de modifier la technique sans succès, nous jugeons inutile d'insister davantage sur ces essais infructueux.

ACTION DU MAGNESIEN DU CHLORHYDRATE
DE PINENE SUR LE CHLORURE D'ISOVALERYLE

Préparation de l'acide isovalérique

Nous avons obtenu cet acide par hydrogénation de l'acide diméthylacrylique.



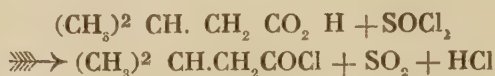
Mode opératoire

50 grammes d'acide diméthylacrylique, dissous dans 50 cc. d'éther anhydre fixent, en présence de 4 grammes de noir de platine, l'hydrogène à la vitesse de 1 litre en 5 minutes. Ces 50 grammes étant hydrogénés, on introduit à nouveau 150 grammes d'acide diméthylacrylique, sans ajouter de solvant. L'hydrogénation se fait alors très rapidement. En tout 49 litres d'hydrogène ont été ainsi fixés.

L'acide isovalérique est alors distillé sous pression réduite. On recueille la portion passant entre 80-81° sous 12 ^m/m. On obtient ainsi 195 grammes d'acide isovalérique.

Préparation du chlorure d'isovaléryle

On chauffe pendant 7 à 8 heures au réfrigérant ascendant 195 grammes d'acide isovalérique avec 600 grammes de chlorure de thionyle.



L'excès de chlorure de thionyle est chassé par distillation ; on recueille ensuite 145 grammes de chlorure d'isovaléryle bouillant à 110-115°.

Condensation avec le magnésien.

Le magnésien fut préparé à la façon habituelle, à froid, ainsi que la condensation.

Le produit fut ensuite abandonné 20 heures à la température du laboratoire, comme d'ordinaire, à la glace, et sans qu'il soit nécessaire d'introduire un acide.

Ayant opéré sur 85 gr. de chlorhydrate de pinène,

13 gr. de magnésium,

60 gr. de chlorure d'isovaléryle,

nous avons obtenu, après avoir chassé l'éther,

97 gr. de produit brut

et dans la partie aqueuse :

28 gr. d'acide isovalérique.

Dosage de la cétone dans le produit brut

Poids de substance : 1 gr. 95

(dissous dans 150 cc. d'alcool et additionnés de 25 cc. de chlorhydrate d'hydroxylamine N/2) :

N
Soude — absorbée au bout de 20 heures : 25 cc. 5
20

Essai à blanc	2 cc. 6
	22 cc. 9

$$\text{Cétone (C}_{15}\text{H}_{26}\text{O) \%} = \frac{222 \times 22,9}{195 \times 2} = 13 \%$$

Nous avons tenté d'isoler cette cétone, soit directement (par entraînement à la vapeur d'eau, et par distillation), soit par formation de dérivés (semicarbazone, oxime). Tous nos essais furent infructueux, et le manque de temps nous empêcha de faire de nouvelles tentatives. Nous nous contenterons donc d'indiquer que :

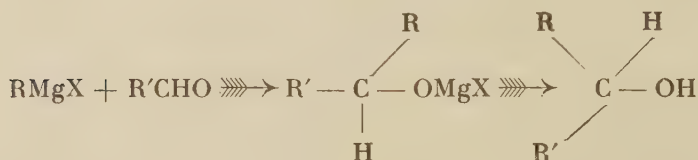
Le dosage à l'hydroxylamine, appliqué au produit de condensation du chlorure d'isovaléryle et du magnésien du chlorhydrate de pinène, semble y indiquer la présence d'un produit cétonique difficile à isoler.

CHAPITRE II

ACTION DES ALDEHYDES SUR LE MAGNESIEN DU CHLORHYDRATE DE PINENE

INTRODUCTION

Depuis les travaux de GRIGNARD (*Ann. Ch. Ph.* 1901, t. 24, p. 464), on sait que des aldéhydes réagissent normalement sur les magnésiens selon l'équation



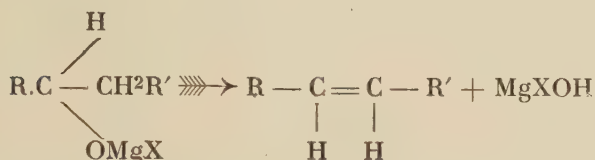
ce qui permet de préparer des alcools primaires dans le cas de l'aldéhyde formique, secondaires dans tous les autres cas.

Cette méthode a été appliquée à un nombre considérable de synthèses d'alcools, de constitution variée, mais elle n'a jamais été essayée sur les magnésiens des halohydrates de pinène.

Si, dans la plupart des cas. elle conduit à des alcools, parfois on a constaté l'obtention d'autres produits provenant soit d'un mécanisme différent de celui représenté par la réaction (1), soit de réactions secondaires.

En particulier KLAGES (*Ber.* 1904, t. 37, p. 1447) a noté

un phénomène de déshydratation conduisant à un carbure éthylénique



de telle sorte qu'à côté de l'alcool on obtient ce carbure, et parfois uniquement celui-ci.

D'autres réactions secondaires, sur lesquelles nous ne saurions insister sans sortir du programme que nous nous sommes tracés, ont été observés par de nombreux auteurs.

Nous avons essayé l'action du magnésien du chlorhydrate de pinène sur l'aldéhyde acétique, sur l'aldéhyde benzoïque et sur le pipéronal, nous proposant d'obtenir le bornyl méthylcarbinol, le phénylbornylcarbinol, le pipéronylbornylcarbinol.

L'étude du produit de la réaction dans tous les cas a été conduite en vue d'obtenir l'alcool.

Notre idée primitive était de préparer, à partir de l'alcool, la cétone correspondante par oxydation. L'action du chlorure d'acétyle ne nous ayant pas permis de mettre en évidence deux cétones stéréoisomères attendues, peut-être l'oxydation du méthylbornylcarbinol nous conduirait elle soit à l'autre isomère, soit à un mélange.

En réalité, nous n'avons pu obtenir par cette voie l'alcool normalement attendu, mais un carbure éthylénique $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$, c'est-à-dire le produit de déshydratation de cet alcool.

Dans le cas de l'aldéhyde benzoïque et du pipéronal, par contre, nous avons pu extraire les alcools prévus du produit de réaction, bien que ces alcools se soient formés dans les deux cas avec de bien mauvais rendements.

ACTION DE L'ALDEHYDE ACETIQUE SUR LE MAGNESIEN DU CHLORHYDRATE DE PINENE

Le chlorhydrate utilisé (F. 127) était préparé et purifié selon la méthode habituelle, puis débarrassé des dernières traces d'alcool par séchage sous vide à 100°.

L'aldéhyde acétique, qui fut préparée tantôt par polymérisation de la paraldéhyde, tantôt par oxydation de l'alcool éthylique au mélange sulfochromique, était, dans tous les cas, transformée en aldéhydate d'ammoniac.

L'aldéhydat, lavé à l'éther, était conservé jusqu'au moment de l'utilisation. Il était alors décomposé par l'acide sulfurique dilué, et l'aldéhyde acétique obtenu était encore fractionnée avec une bonne colonne. N'était utilisée que la portion qui passait à point fixe : 21° sous la pression atmosphérique normale.

Le magnésien était préparé en atmosphère d'azote, sur la machine à agiter de GRIGNARD.

Lorsque la réaction semblait terminée, on chauffait légèrement à l'aide d'une ampoule électrique jusqu'à ce qu'une prise d'essai indiquât l'absence rigoureuse de chlorhydrate de pinène. Deux à trois heures suffisaient.

(Pour cette recherche de chlore, on prélevait 99 cm³ de la solution éthérée, on l'hydrolysait, lavait la couche éthérée à l'eau jusqu'à disparition du chlore dans les eaux de lavage, et enfin on y recherchait le chlore par la méthode à la chaux vive.)

Le magnésien achevé, on dissolvait l'aldéhyde fraîchement préparée dans cinq fois son poids d'éther anhydre.

Cette solution, d'une part, le magnésien, d'autre part, étaient refroidis dans le mélange glace-sel, et l'on versait goutte à goutte la solution d'aldéhyde sur le magnésien, en évitant toute élévation de température, et en agitant constamment.

La réaction est très vive ; les premières gouttes donnent naissance à un précipité blanc qui se redissout d'abord, ensuite le précipité se rassemble au fond du ballon.

Cette opération terminée, on abandonne le produit 24 heures à la température du laboratoire.

L'hydrolyse était conduite à la manière habituelle, en évitant toute élévation de température, d'abord par introduction de glace, puis d'acide acétique dilué au dixième.

On lave la partie étherée au bicarbonate de soude, puis a l'eau distillée, sèche sur sulfate de soude anhydre, chasse l'éther.

TRAITEMENT DU PRODUIT BRUT

Opérant sur un mol. de chlorhydrate de pinène et, par suite, un mol. d'aldéhyde, on obtient 140 grammes de produit brut.

Un essai d'extraction de l'alcool par son dérivé sodé ne nous donna aucun résultat, le sodium resta inattaqué après plusieurs jours de contact d'abord à froid, puis à l'ébullition.

Un essai d'acétylation nous donna encore un résultat négatif :

Dans un ballon à acétylation de 50 cc., on introduit :

5 grammes de la substance,

2 grammes d'acétate de sodium,

10 grammes d'anhydride acétique.

On chauffe à douce ébullition pendant deux heures, refroidit, ajoute un peu d'eau, puis chauffe une demi-heure au bain-marie pour détruire l'anhydride en excès. On introduit dans un petit décanteur, traite par l'eau et l'éther. La couche éthérée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée. On chasse l'éther.

On détermine alors l'indice de saponification du produit obtenu :

2 gr. 8125 de ce produit neutre sont traités par 20 cc. de KOH alcoolique titrée (1 mol. 61 par litre) chauffée deux heures au bain-marie ; on refroidit, étend d'eau et titre en retour par l'acide sulfurique normal en présence de phénolphtaléine.

On trouve 31 cc. 9 d' $\text{H}^2\text{SO}^4\text{N}$, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu acétylation.

Ne pouvant mettre en évidence l'alcool attendu, nous nous sommes proposés d'examiner rapidement le produit réactionnel.

Nous l'avons fractionné par entraînement à la vapeur d'eau. Le distillat, refroidi par un réfrigérant, était recueilli dans un récipient refroidi à l'eau glacée.

Nous avons recueilli 4 fractions :

		Point de fusion (après séchage)
Têtes	20 gr.	94-107
Corps	52 gr.	94-123
Queues	10 gr.	121-123
Résidu non entraîné ..	50 gr.	

ETUDE DU CORPS

Après avoir essayé différents solvants pour le purifier, notre choix se fixe sur l'alcool méthylique absolu, et les différentes cristallisations furent faites en employant 25 parties de ce solvant pour 10 de produit.

Résultats de cette cristallisation :

Produit initial..	52 gr.	94-123	(α D) + 11°5
1 ^{re} cristallisé.	18 gr.	113-116	(α D) + 12°8
2 ^e cristallisé.	6 gr. 5	121-123	(α D) + 13°
3 ^e cristallisé.	1 gr. 8	123	[α J] = + 13°5
			[α V] = + 15°4
			[α B] = + 28°3
			B
			$\frac{B}{J} = 2,1$

Le produit F. 123 fut soumis à l'analyse élémentaire.

C %	88
H	11.7
	99.7

ce qui correspond non pas à l'alcool cherché $C^{12}H^{22}O$, qui exigerait 79.12 % de carbone, mais au carbure $C^{12}H^{20}$, pour lequel on a :

C % (calculé)	87.8
H =	12.2

Nous avons voulu confirmer ce résultat par une

DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE PAR CRYOSCOPIE

On choisit comme solvant le benzène pur, et anhydre

Poids de substance 0 gr. 2498.

Poids de solvant 22 gr. 0276.

Abaissement cryoscopique 0°34.

Constante du benzène : $K = 49$,

d'où

$$\text{Masse moléculaire } M = \frac{49 \times 0.2498 \times 100}{0,34 \times 22.0276} = \underline{163,4}$$

La masse moléculaire calculée pour $C^{12}H^{20}$ est 164

Ainsi, par cristallisation du produit de corps de l'entraînement à la vapeur d'eau, on peut isoler le carbure $C^{12}H^{20}$, c'est-à-dire un produit de déshydratation de l'alcool $C^{10}H^{17}CHOHCH^3$ que nous nous proposons de préparer.

HYDROGENATION DU CORPS $C^{12}H^{20}$

Nous avons soumis 1/40 molécule de ce produit, en solution dans l'éther, à l'hydrogénation catalytique, en présence de noir de platine.

La fixation d'hydrogène est extrêmement rapide comme le montre le tableau ci-dessous :

0	0
5 secondes	100 cc. hydrogène absorbé
15 —	150
20 —	200
25 —	250
30 —	300
40 —	320
55 —	350
1 minute	390
2 minutes	410

Puis l'hydrogénation s'arrête. Théoriquement, il aurait dû se fixer 600 cc. Nous pensons les avoir fixés, sinon mesurés. Au début de l'opération, alors qu'on chasse l'atmosphère d'azote de la fiole contenant le produit, à l'aide d'hydrogène (non mesuré), l'hydrogénation a dû commencer. Autrement dit, au temps 0, nous avions déjà fixé 200 cc.

Le produit hydrogéné, extrait de son milieu de formation fond à 133-135.

Mélangé du carbure F. 123, le point de fusion s'abaisse à 113-119.

Nous avons pris le pouvoir rotatoire du produit hydrogéné. Il est nul.

Les hypothèses susceptibles d'interpréter ce résultat inattendu sont fort nombreuses. Cela nous incite à n'en choisir aucune.

Une étude des autres fractions, conduite comme pour la

condensation, du chlorure d'acétyle, nous montra que les têtes étaient formées d'un mélange de bornylène et de camphane et que le résidu d'entraînement était du dibornyle.

Les 10 grammes de queues entraînées (F. 121-123) étaient constituées par le carbure $C^{12}H^{20}$ presque pur.

CONCLUSIONS

La condensation de l'aldéhyde acétique avec le magnésien du chlorhydrate de pinène gauche fournit non pas l'alcool $C^{13}H^{22}O$, mais son produit de déshydratation $C^{12}H^{20}$, lequel est dextrogyre.

Il se forme en même temps et en quantités très appréciables du bornylène droit, du camphane et du dibornyle droit.

Tels sont, du moins, les résultats obtenus en utilisant la technique que nous avons indiquée.

BORNYL DIMETHYLCARBINOL

Avant d'étudier l'action de l'aldéhyde benzoïque et du pipéronal, nous dirons quelques mots de la condensation du magnésien du chlorhydrate de pinène avec l'acétone.

Nous ne décrirons pas à nouveau le mode opératoire. Disons seulement que nous versions le magnésien dans la solution étherée de cétone.

Comme dans les autres cas, nous avons employé le chlorhydrate gauche.

L'acétone était purifiée au permanganate, fractionnée et séchée.

Le produit brut de la réaction était entraîné à la vapeur d'eau, pour séparer le dibornyle cristallisé une fois dans l'éther de pétrole, puis soumis à une série de cristallisations dans l'alcool méthylique.

On obtient finalement un corps solide, dont nous avons déterminé les propriétés suivantes :

Point de fusion 149°

$[\alpha_J] = + 2^{\circ}9$

$[\alpha_V] = + 3^{\circ}3$ Solution benzénique (4 %)

$[\alpha_B] = + 5^{\circ}8$

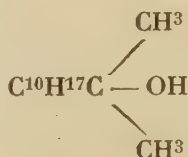
Dispersion : $B/J = 2$.

Notons que de nouvelles cristallisations ne modifièrent ni le point de fusion, ni le pouvoir rotatoire.

L'analyse élémentaire nous donna les résultats suivants :

C %	80.03
H %	12.29

ce qui correspond assez bien à l'alcool



pour lequel on a :

C %	79.59
H %	12.24

Toutefois, nous ne saurions affirmer que ce corps est un alcool, car à une légère exception près, il ne nous donna aucune réaction de la fonction alcool.

L'action du Na, du K est nulle, même à la température d'ébullition du xylène.

L'iodure de méthyl magnésium ne réagit pas non plus.

L'isocyanate de phényle ne donne pas de phényluréthane.

Une seule réaction spécifique des alcools tertiaires nous donna satisfaction : celle au sulfate mercurique (HgO 50 grammes, SO⁴H² 200 cc., eau 1.000 cc.).

On chauffe un peu de l'alcool considéré avec quelques centimètres cubes du réactif mercurique. Il se forme bien vite un précipité jaune plus ou moins foncé, parfois rougeâtre, la teinte variant un peu selon l'alcool essayé. Dans notre cas, il y eut formation d'un précipité couleur brique.

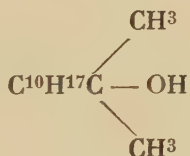
Notons que le point de fusion et la petitesse du pouvoir rotatoire nous incita à vérifier que notre produit n'était pas tout simplement du camphane.

Mais un mélange de ce produit avec un camphane (F. 149-150) fondit à 138-145.

La réaction au sulfate mercurique ayant lieu avec les carbures éthyléniques, nous avons aussi essayé de l'hydrogéner, sans succès.

CONCLUSIONS

Par action de l'acétone sur le magnésien du chlorhydrate de pinène gauche, on obtient un corps légèrement dextrogyre dont la composition correspond à celle de l'alcool tertiaire



Diméthylbornylcarbinol.

L'aptitude réactionnelle de la fonction alcool y semble nulle :

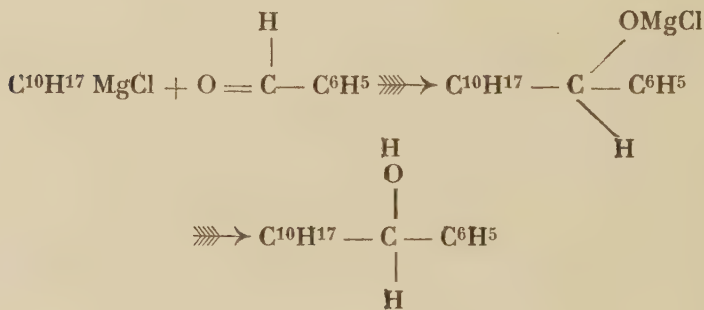
Empêchement stérique ? L'hydroxyle étant fortement protégé ?

Transposition avec ouverture de l'un des cycles du noyau terpénique ?

Nous nous sommes bien gardés d'élucider cette question qui nous eût entraîné hors de notre sujet.

ACTION DE L'ALDEHYDE BENZOÏQUE

La condensation du magnésien du chlorhydrate de pinène avec l'aldéhyde benzoïque doit normalement conduire au phénylbornylcarbinol.



Ainsi que nous le verrons par la suite, nous avons pu effectivement isoler cet alcool dans le produit de la réaction.

TECHNIQUE OPERATOIRE

Le magnésien préparé dans les conditions habituelles (à partir du chlorhydrate gauche) est versé dans une solution étherée de benzaldéhyde pure, la température étant maintenue au voisinage de -20° .

On laisse ensuite revenir à la température du laboratoire, et l'on abandonne pendant 48 heures. On hydrolyse comme de coutume, dissout la magnésie par $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ 1/20, lave à l'eau, au bicarbonate de soude, puis au bisulfite de soude (solution concentrée du commerce). Par agitation à la machine à secouer, l'aldéhyde n'ayant pas réagi se dépose sous forme de combinaison bisulfitique. On l'essore, décante le bisulfite en excès, lave à l'eau, sèche sur sulfate de soude et chasse l'éther.

TRAITEMENT DU PRODUIT BRUT

Le produit brut ainsi obtenu est repris par l'éther de pétrole et traité par le sodium en rubans.

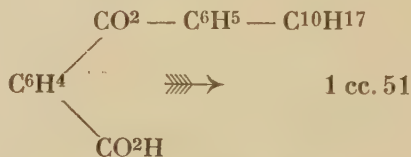
On agite pendant trois jours. On extrait alors le sodium en excès et ajoute au dérivé sodé de l'anhydride phtalique en excès. On agite encore pendant 48 heures. On reprend alors par de la soude diluée, jusqu'à alcalinité de la partie aqueuse. Celle-ci est ensuite additionnée d'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est repris par le

chloroforme. La solution chloroformique, filtrée est ensuite séchée. On distille le chloroforme et obtient alors un corps pâteux. Repris par l'éther de pétrole à l'ébullition, il laisse déposer par refroidissement des cristaux, fondant à 141-143°. A partir de 3/4 de molécule de chlorhydrate de pinène, on obtient 135 grammes de produit brut et 10 grammes du produit F 141-143 qui, comme nous le verrons, est le phtalate acide de phénylbornylcarbinol.

DOSAGE ACIDIMETRIQUE DU PHTALATE ACIDE

9 gr. 5926 de phtalate sont dissous dans 25 cc. soude normale.

On titre en retour. On trouve 1 cc. 55 de soude utilisée. Calculé pour



Approximation 2.5 % (Masse moléculaire (392)).

SAPONIFICATION

Le produit est saponifié par la soude normale pendant 3 heures sur bain-marie, et après le titrage en retour on trouve 106 % de phtalate au lieu de 100 %.

EXTRACTION DU PHENYLBORNYLCARBINOL

Le produit de saponification est repris par l'éther de pétrole. On sèche la solution éthérée, chasse l'éther. On obtient ainsi de beaux cristaux blancs fondant à 187-189. Ces cristaux sont dissous dans l'éther anhydre, abandonnés dans un siccateur contenant des morceaux de paraffine et de l'anhydride phosphorique. Dans ces conditions, au bout de quelques heures, on obtient des cristaux fondant à 192. Ils représentent le corps $C_{10}H_{17}CHOH$ C^6H^5 pur.

Dosage d'OH par la méthode de TCHUGAEFF (Ber. 1902, t. 35, p. 3312) *modifiée par ZEREWITINOFF* (Ber. 1907, t. 40, p. 2023). — L'appareil que nous avons utilisé est le nitromètre de Lunge.

Nous préparions l'iodure de méthylmagnésium dans l'oxyde d'amyle, et sa solution était privée des traces d'iodure de méthyle qui auraient pu rester par aspiration à la trompe, un petit tube à P^2O^5 étant intercalé entre celle-ci et le ballon contenant le magnésien.

D'autre part, un poids précis de la substance à essayer était dissoute dans l'oxyde d'amyle anhydre.

La petite fiole à réaction était purgée d'air et emplie d'N sec.

Dans la partie périphérique, on mettait la solution de la substance, dans le tube central la solution d'iodure de méthylmagnésium, en fort excès. On relie la fiole au mesureur, et l'on opère le mélange.



Avant de faire la lecture du volume de méthane dégagé, on attend que la fiole soit revenue à la température du laboratoire.

Soient : S le poids de substance,

V le volume de méthane lu,

t la température ambiante,

h la pression atmosphérique corrigée,

M la masse moléculaire de l'alcool essayé,

sa teneur est

$$\text{alcool \%} = \frac{MVh}{S(273 + t)} \times \frac{273 \times 100}{22412 \times 760}$$

La méthode essayée avec du menthol très pur nous donna ainsi 99.8.

Essais sur le phénylbornylcarbinol :

Poids de substance S : 0 gr. 1154

Hauteur barom. corr. h : 741.8

température t : 18°

Volume lu V : 11 cc. 8.

$$M = \text{C}^{10}\text{H}^{17} \text{CHOH C}^6\text{H}^5 = 244$$

$$\text{Alcool \%} : \frac{244 \times 11.8 \times 741.8}{0.115 \times 291} \times \frac{273 \times 100}{22412 \times 760} = 101.9$$

L'erreur 2 % correspond à la lecture du volume, la graduation ne permettant d'apprécier que le 1/5 de cm³,

ce qui donne précisément une approximation de l'ordre de 2 % sur une lecture de 10 cm³.

RENDEMENT DE LA REACTION

Cette méthode de dosage nous permet par la suite de déterminer les fonctions hydroxyles dans le produit brut, préalablement séché avec soin, et dont la neutralité était vérifiée. Nous pûmes ainsi constater dans différentes réactions que le rendement était de 12 à 15 % en alcool C¹⁰H¹⁷ CHO H C⁶H⁵. (Le produit avant dosage était abandonné sous vide dans un siccateur contenant de la ponce phosphorique.)

PROPRIETES DU PHENYLBORNYLCARBINOL

C'est un solide blanc fondant, comme nous l'avons vu, à 192°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole.

Pouvoir rotatoire :

En solution dans l'éther (0 gr. 7348 dilué à 25 cc.), on trouve :

$[\alpha]_J = -30^{\circ}62$	B
$[\alpha]_V = -34^{\circ}02$	Dispersion — = 1.87
$[\alpha]_B = -57^{\circ}27$	J

Pouvoir rotatoire du phtalate acide F : 142 en solution chloroformique (1 gr. 25 dilué à 25 cc.) :

$$[\alpha_D] = - 42^\circ$$

$$[\alpha_J] = - 44^\circ 66$$

$$[\alpha_V] = - 51^\circ 33$$

En solution alcoolique 1 gr. 2 dans 25 cc. alcool :

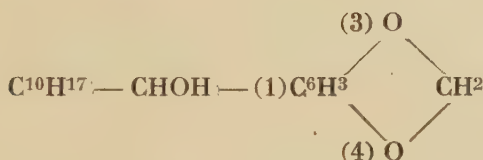
$$[\alpha_D] = - 41^\circ 60$$

Nous avons fait ces deux mesures dans des solvants différents pour voir si, par analogie avec ce qui a lieu pour l'isobornéol, les rotations de notre phtalate dans ces deux solvants présentaient de grandes variations. On voit qu'il n'en est rien.

Paranitrobenzoate. — Nous avons essayé de préparer le paranitrobenzoate du phénylbornylcarbinol, en traitant le dérivé sodé de l'alcool par le chlorure de paranitrobenzoyle. Bien que, en général, les paranitrobenzoates, cristallisent aisément, il ne fut obtenu finalement qu'un produit visqueux incristallisable.

ACTION DU PIPERONAL

Le pipéronal doit nous conduire de même au « bornyl » pipéronyl méthanol.



Le magnésien du chlorhydrate de pinène fut préparé à la manière habituelle, après quoi il fut versé dans une solution étherée de pipéronal, refroidie à 0°. Le produit de condensation abandonné 48 heures à la température du laboratoire, fut hydrolysé. La partie étherée, neutre, traitée au bisulfite de soude, donne un précipité abondant qu'on essore. Ainsi, à partir d'un demi-mol. de chlorhydrate de pinène et un demi-mol. pipéronal, on retrouva 100 grammes de combinaison bisulfitique : 1/5 seulement du pipéronal mis en œuvre avait réagi.

Après avoir chassé l'éther, le résidu se prend en masse. Un dosage d'OH effectué sur ce produit brut indique qu'il s'est formé environ 20 % d'alcool (compté comme $\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{OH}$).

Poids de substance 1 gr. 8492.

Volume lu 31 cm³ 8 à 16°.

Pression lue 750 ^{m/m} 5 à 15°

Pression corrigée $750,5 - 1,8 = 748 \text{ }^m/m \text{ } 7$.

Masse mol. $C^{18}H^{24}O^3 = 288$.

$$\text{Alcool } \% : \frac{288 \times 31.8 \times 748.7 \times 27300}{1.8492 \times 289 \times 22412 \times 760} = 20.57$$

Le produit brut est essoré. Le solide restant sur filtre fond à 96-105. On le traite par l'éther de pétrole. La majeure partie se dissout à froid tandis qu'il reste des cristaux (0 gr. 3) très peu solubles, même à chaud, dans l'éther de pétrole.

Ces cristaux séchés sous vide fondent à 198-204. Le dosage d'OH y indique 92,5 d'alcool $C^{18}H^{24}O^2$.

Poids de substance 0 gr. 1158.

Volume lu 9 cc. 1 à 17° .

Pression lue $740 \text{ }^m/m \text{ } 4$ à 13° .

Pression corrigée $740 \text{ }^m/m \text{ } 4 - 1,6 = 738,8$.

$$\text{Alcool } \% : \frac{288 \times 9,1 \times 738.8 \times 27300}{0.1158 \times 290 \times 22412 \times 760} = 92.42$$

Nous n'avons pas poursuivi cette étude.

Elle nous indique seulement que la réaction du pipéronal sur le magnésien $C^{10}H^{17}Cl$ est extrêmement lente, et l'on pourrait sans doute augmenter les rendements en abandonnant le produit de condensation, avant de l'hydrolyser pendant un temps plus long que nous n'avons fait, à froid et en l'agitant.

CHAPITRE III

CONCLUSIONS

L'exposé que nous venons de faire n'est qu'un résumé de nombreux essais que nous avons effectués, soit pour améliorer les rendements de nos réactions, soit pour rechercher des isomères *cis* et *trans*.

Nous n'avons rien dit, par exemple, de tentatives faites pour reproduire et séparer les acides camphane et isosamphane carboniques de BARBIER et GRIGNARD (*loc. cit.*).

Nous avons également passé sous silence les multiples fractionnements et mesures polarimétriques destinées à déceler les isomères *cis* et *trans* de la bornyl méthyl cétone.

LES CONCLUSIONS LES MOINS INCERTAINES DE CE TRAVAIL SONT :

1. La réaction des magnésiens des chlorhydrate et bromhydrate de pinène sur les chlorures d'acide, aldéhydes et cétones que nous avons envisagés, est différente, sinon qualitativement, du moins quantitativement de celle des magnésiens aliphatiques et aryliques.

Cette réaction est d'abord très incomplète (ou très lente), ainsi que le prouvent les faits suivants :

a) dans le cas des chlorures d'acide, l'eau d'hydrolyse est très fortement acide ; dans le cas des aldéhydes, on

retrouve une forte proportion de celles-ci dans le produit de condensation.

b) Dans tous les cas, on retrouve du camphane.

Cette réaction, ensuite, est complexe. De sorte que le produit de condensation normale est obtenu avec de très faibles rendements et est souvent difficile à isoler.

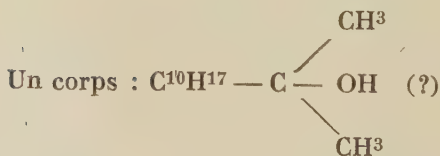
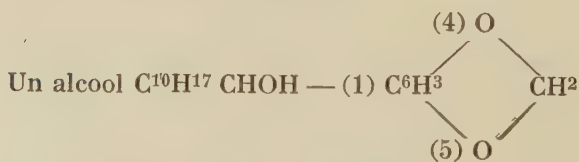
2. L'action du bromhydrate de pinène sur le magnésium (comme cela fut souvent constaté pour le chlorhydrate) donne, même à basse température, une forte proportion du carbure généralement appelé « dibornyle ».

Il résulte des nombres que nous avons indiqués que 3 mol. de bromhydrate donnent en gros 2 mol. de magnésien, tandis que l'autre mol. fournit un demi-mol de dibornyle.

3. Nous avons pu toutefois, quoique avec de grandes difficultés, isoler certains produits normalement attendus, à savoir :

une cétone $C^{10}H^{17}COCH^3$

Un alcool $C^{10}H^{17}CHOH\ C^6H^5$



Parmi les produits de réaction « anormale » non encore

tallisation faisait monter légèrement et régulièrement le point de fusion ainsi que le pouvoir rotatoire.

« Ce serait bien l'allure qu'on pourrait attendre d'un mélange d'isomères à propriétés très voisines ».

Il amena ainsi le chlorhydrate à fondre à 132°.

Le chlorhydrate de pinène possède des propriétés vraiment curieuses.

Par exemple, PARISELLE (1) trouve plus de dix degrés de différence entre les points de fusion du chlorhydrate inactif (mélange de chlorhydrate droit et gauche) et du chlorhydrate également inactif obtenu par chlorhydratation de l' α -pinène racémique.

Les réactions effectuées sur le chlorhydrate de pinène sont fort nombreuses.

Il sera nécessaire de les multiplier avant d'arriver à résoudre le problème de sa constitution, problème rendu très délicat par la facilité remarquable que possèdent les dérivés terpéniques de se transposer.

La chimie des terpènes est à celle des autres séries organiques ce que la jungle est aux jardins d'Europe. Aucune route n'y est encore tracée, et les sentiers qu'on y fraye à l'aller sont perdus pour le retour

(1) PARISELLE, Ann. Chim. (1923), t. 19, p. 119.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Les Matières réfractaires silico-alumineuses

Vu :

Nancy, le 18 Juin 1928,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 20 Juin 1928,

Le Recteur de l'Université de Nancy,

Ch. ADAM,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

